



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Estudio de aleaciones semiconductoras Cu (III-V) Se con posibles aplicaciones en celdas solares**

**Jorge Iván Montes Monsalve**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Materiales  
Medellín, Colombia  
2017

# **Estudio de aleaciones semiconductoras Cu (III-V) Se con posibles aplicaciones en celdas solares**

**Jorge Iván Montes Monsalve**

Tesis o trabajo de investigación presentada como requisito parcial para optar al título  
de:

**Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de los Materiales**

Director:

Doctor, Álvaro Pulzara Mora  
Universidad Nacional de Colombia-Manizales

Codirector:

Doctor, José Arturo Morales Acevedo  
CINVESTAV, México CDMX.

Línea de Investigación:

Materiales semiconductores

Grupo de Investigación:

Nanoestructuras Semiconductoras-Magnetismo y Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Materiales

Medellín, Colombia

2017

*A mi padre porque parece que nunca se hubiera alejado de mí, a mi mamá, hermanos y sobrinos...por mostrarme el verdadero valor de la familia y especialmente a mi preciosa Esposa por su cariño y comprensión durante todo el tiempo.*

## Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directores de tesis **Dr. Álvaro Pulzara Mora** y **Dr. Arturo Morales Acevedo** por su constante apoyo y consejos invaluables durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco también a los investigadores del CINVESTAV: **Dr. Sergio Tomas y M. Pérez-Gonzales** por la colaboración en la realización de medidas XPS, a la técnico **Rosa María Nava**, al **M.Sc. Adolfo Tavira Fuentes** por las medidas de rayos-X, al **M.Sc. Miguel Galvan** por las medidas de espectroscopia Raman, al **Dr. Gaspar Casados** por la colaboración en la toma de imágenes SEM, a **M.Sc Gabriela López** Fabián por la medidas de transmitancia óptica y al **Dr. Luis Yate** por la toma de imágenes AFM y algunas de las medidas XPS mostradas al final del trabajo

Al **Dr. Oscar Hernán Giraldo** director del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales LAMANAFUN de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales por su colaboración en las medidas Rayos-X y **Naida Arias** por su apoyo.

Al profesor **Dr. Andrés Rosales Rivera** por su colaboración y enseñanzas durante estos años de estudio.

Agradezco a todos los compañeros y amigos del Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, **Nicolás Salazar**, **Abilo Velasquez**, **Diego Gómez**, y muy especialmente al Dr. **Roberto Bernal Correa** por su constante apoyo.

A la **Facultad de Minas, Escuela de Materiales** por el apoyo logístico y económico para participación en eventos y estancias de investigación.

A **COLCIENCIAS** por la beca otorgada en el año 2012 en el marco del programa “Francisco José de Caldas”.

Agradezco además a cualquier persona que indirectamente colabore conmigo durante el tiempo de estudio y quizás se me haya pasado.



## Resumen

El actual consumo energético junto con la economía social del mundo ha obligado a generar riquezas por medio de un desarrollo sostenible y ambientalmente más limpio, con el fin de suplir las necesidades que diariamente surgen. La generación de energía renovable podría alcanzar este objetivo a un bajo costo, con un menor gasto energético y un menor daño al medio ambiente, buscando una mezcla entre la tecnología y los fenómenos naturales que están al alcance del hombre. Consecuencia de éste, la generación de energía renovable, a partir de la producción de celdas solares, se han posicionado como una tecnología que permite explotar los recursos naturales sin alterar ni causar efectos colaterales en el medio ambiente. Para ello, el estudio sistemático de las variables involucradas en el crecimiento de las películas delgadas basadas en  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{Cu (In-N) Se}_2$  permitió encontrar opciones hacia la fabricación óptima del material absorbente de una celda solar.

Así, fue realizado un análisis comparativo a partir del método de obtención del material ternario a través de varias estrategias de depósito mediante la técnica de crecimiento pulverización catódica (magnetron sputtering rf), variando principalmente la temperatura del depósito. A partir de los resultados obtenidos de la caracterización de las películas depositadas con base en el arreglo Vidrio/In/CuSe, se determinó la formación del semiconductor ternario ( $\text{CuInSe}_2$ ) pero con presencia de algunas fases secundarias. Un posterior tratamiento térmico se realizó con el fin de evitar la presencia de dichas fases en atmosfera de Ar, evidenciando de nuevo la formación del ternario pero sin evitar la presencia de fases secundarias. La segunda estrategia implementada permitió establecer que el sustrato juega un papel preponderante en la formación de  $\text{CuInSe}_2$  si se usan blancos de CuSe e In pulverizándose simultáneamente (Co-Sputtering). La tercera estrategia para la obtención del ternario partiendo del depósito directo de  $\text{CuInSe}_2$  permitió lograr una estequiometría ideal y, además, dando lugar a determinar un cambio significativo en la estructura del material según la temperatura del sustrato empleada. Así, se determinaron las condiciones de depósito ideales con el fin de obtener el material ternario estequiométrico y potencialmente aplicable a celdas solares. Finalmente se evaluó la posible integración del nitrógeno atómico en la estructura del ternario con el fin de ajustar la energía de la banda prohibida a valores ligeramente mayores.

**Palabras clave:** Magnetron Sputtering rf, películas delgadas, CuInSe<sub>2</sub>, celdas solares, espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS), transmitancia.

## Abstract

The current energy consumption together with the social economy of the world has forced to generate wealth by means of a sustainable and environmentally cleaner development, in order to supply the daily necessities. Renewable energy generation could achieve this goal at a low cost, with lower energy expenditure and less damage to the environment, searching a mix between technology and natural phenomena that are within reach of man. As a consequence of this, sources of renewable energy generation, from the production of solar cells, have been positioned as a technology that allows exploitation of natural resources without altering or causing collateral effects on the environment. The investigative methodology through the systematic study of the variables involved in the growth of the thin films allowed finding options for the optimal manufacture of the absorbent material of a solar cell.

Thus, a comparative analysis was made from the method of obtaining the ternary material through several deposition strategies by magnetron sputtering rf, mainly varying the deposit temperature. From the results obtained by the characterization of the deposited films based on the Glass / In / CuSe arrangement, the formation of the ternary semiconductor ( $\text{CuInSe}_2$ ) was determined, but with the presence of some secondary phases. A subsequent heat treatment was carried out in order to avoid the presence of such phases in Ar atmosphere, again evidencing the formation of the ternary but without avoiding the presence of secondary phases. The next strategy implemented allowed to establish that the substrate plays a preponderant role in the formation of  $\text{CuInSe}_2$ , if CuSe and In targets are used simultaneously (Co-Sputtering). The third strategy toward the formation of the ternary allowed to obtained with an ideal stoichiometry and, in addition, giving rise to a significant change in the structure of the material according to the substrate temperature used. Thus, ideal growth conditions were determined in order to obtain the stoichiometric ternary material and applicable like possible absorbent in solar cells. Finally, the possible integration of atomic nitrogen in the ternary structure was evaluated in order to adjust the bandgap energy to slightly higher energies.

**Keywords:** Sputtering rf magnetron, thin films,  $\text{CuInSe}_2$ , solar cells, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmittance.

# Contenido

<a href="#">Resumen</a> .....	VII
<a href="#">Lista de figuras</a> .....	XIII
<a href="#">Lista de tablas</a> .....	XVI
<a href="#">Introducción</a> .....	1
1. <a href="#">Semiconductores en celdas solares</a> .....	5
1.1. <a href="#">Semiconductores</a> .....	5
1.2. <a href="#">Celdas solares</a> .....	9
1.3. <a href="#">Material absorbente de una celda solar con base en CuInSe<sub>2</sub></a> .....	12
1.3.1. <a href="#">Propiedades estructurales y ópticas</a> .....	12
1.4. <a href="#">Estado del arte – Método de obtención del absorbente</a> .....	16
2 <a href="#">Sistema experimental y analítico</a> .....	19
2.1. <a href="#">Condiciones de depósito</a> .....	23
2.1.1. <a href="#">Primera etapa del estudio: Obtención el ternario</a> .....	24
2.1.2. <a href="#">Segunda etapa del estudio : Incorporación de nitrógeno en CuInSe<sub>2</sub></a> .....	25
2.2. <a href="#">Métodos de caracterización</a> .....	26
2.2.1. <a href="#">Difracción de rayos</a> .....	27
2.2.2. <a href="#">Espectroscopia Raman</a> .....	28
2.2.3. <a href="#">Microscopia electrónica de barrido</a> .....	30
2.2.4. <a href="#">Microscopia de fuerza atómica</a> .....	31
2.2.5. <a href="#">Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)</a> .....	31
2.2.6. <a href="#">Propiedades ópticas</a> .....	33
3. <a href="#">Influencia del método de depósito vía magnetron sputtering rf hacia la obtención de CuInSe<sub>2</sub></a> .....	34
3.1. <a href="#">Estudio de la influencia del método de depósito con base en el arreglo vidrio/In/CuSe hacia la formación de CuInSe<sub>2</sub></a> .....	35
3.1.1. <a href="#">CuSe</a> .....	36
3.1.2. <a href="#">Formación de la bicapa (vidrio/In/CuSe)</a> .....	41
3.2. <a href="#">Estudio de la influencia en el Co-depósito desde los blancos CuSe e In hacia la formación de CuInSe<sub>2</sub></a> .....	45
3.2.1. <a href="#">Co-depósito sobre sustrato de vidrio</a> .....	47

3.2.2.	<a href="#">Co-depósito sobre sustrato de Silicio (100)</a>	54
3.2.3.	<a href="#">Influencia del sustrato empleado en el Co-depósito</a>	62
3.3.	<a href="#">Estudio de la influencia del depósito directo de <math>\text{CuInSe}_2</math> hacia la formación del ternario</a>	65
4.	<a href="#">Estudio de la influencia en la incorporación de nitrógeno en <math>\text{CuInSe}_2</math></a>	80
5.	<a href="#">Conclusiones, perspectivas y trabajo a futuro</a>	95
5.1.	<a href="#">Conclusiones</a>	95
5.2.	<a href="#">Perspectivas y trabajo a futuro</a>	99

## ANEXOS

<a href="#">Anexo A Método de Williamson Hall</a>	100
<a href="#">Anexo B Ajustes XPS</a>	102
<a href="#">Anexo C Publicaciones</a>	104

6.	<a href="#">Bibliografía</a>	105
----	------------------------------	-----

## Lista de figuras

<b>Figura 1-1.</b> (a) Transición interbanda en un semiconductor de banda directo, y (b) transición interbanda en un semiconductor de banda indirecto.....	6
<b>Figura 1-2.</b> (a) Diagrama esquemático de el proceso de luminisencia en un semiconductor de banda directo, y (b) diagrama esquemático de el proceso de luminisencia en un semiconductor de banda indirecto .....	6
<b>Figura 1-3.</b> Esquema de una celda solar y sus diferentes componentes.....	10
<b>Figura 1-4</b> a) Esquema de la celda unitaria tetragonal correspondiente a $\text{CuInSe}_2$ ; b) $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ; c) catión centrado de Cu alrededor de aniones de Se; d) catión de Se alrededor de aniones de Cu y de In mostrando su longitud de enlace.....	13
<b>Figura 2-1.</b> Esquema del magnetron sputtering utilizado para la preparación de las películas.....	21
<b>Figura 2-2.</b> Ilustración esquemática de la configuración de un difractómetro de rayos X para la realización de las figuras de polos.....	28
<b>Figura 3-1.</b> Difractogramas de las películas de CuSe pulverizadas variando la temperatura.....	36
<b>Figura 3-2.</b> Grafica de $(\alpha h\nu)^2$ vs energía del fotón para $T_s = 150^\circ\text{C}$ y $T_s = 200^\circ\text{C}$ .....	38
<b>Figura 3-3.</b> Difractogramas de las películas variando la potencia.....	39
<b>Figura 3-4.</b> Micrografías SEM para las muestras M1 (15 watts) y M2 (35 watts) de CuSe a diferentes magnificaciones .....	40
<b>Figura 3-5.</b> Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ para CuSe depositada a 15 Watts.....	40
<b>Figura 3-6.</b> Difractograma de la bicapa vidrio/In/CuSe sometida a un tratamiento térmico.....	42
<b>Figura 3-7.</b> Espectros Raman de la bicapa In/CuSe. La línea laser utilizada es de 632 nm .....	43
<b>Figura 3-8.</b> Micrografías SEM de la bicapa In/CuSe.....	44
<b>Figura 3-9.</b> Micrografías SEM de las películas depositadas variando $T_s$ .....	47
<b>Figura 3-10a.</b> Rayos X de $\text{CuInSe}_2$ variando la temperatura de depósito $T_s$ .....	48
<b>Figura 3-10b.</b> Microestrés y tamaño del cristalito en función de la temperatura .....	48
<b>Figura 3-11.</b> XPS de las películas depositadas sobre un substrato de vidrio.....	49
<b>Figura 3-12.</b> XPS de los estados O1s y C1s sobre la superficie de las muestras .....	59

<b>Figura 3-13.</b> Raman de las películas pulverizadas sobre vidrio variando $T_s$ .....	50
<b>Figura 3-14.</b> Gráfica de $(\alpha \cdot hv)^2$ vs $hv$ del Co-depositadas a 550-650 °C.....	52
<b>Figura 3-15.</b> a) XRD del Co-sputtering sobre silicio. b) Tamaño del cristal y microestrés en función de $T_s$ .....	55
<b>Figura 3-16.</b> Espectros Raman obtenidos sobre las muestras depositadas sobre Si ....	56
<b>Figura 3-17.</b> Gráfica $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$ Vs $hv$ Co-depositadas a 550, 600 y 650 °C/Si.....	58
<b>Figura 3-18.</b> Estructura de bandas de: a) $CuInSe_2$ tipo calcopirita; b) $CuIn_5Se_8$ tipo estannita tetragonal.....	59
<b>Figura 3-19.</b> Reflectancia difusa en función de la energía de los fotones incidentes para las películas depositadas sobre silicio.....	61
<b>Figura 3-20.</b> a) Tamaño del cristalito y b) microestrés; en función de $T_s$ para las películas depositadas sobre vidrio y silicio.....	62
<b>Figura 3-21.</b> Comparación de las medidas XRD del blanco con la base de datos .....	66
<b>Figura 3-22.</b> XRD de las películas depositadas variando $T_s$ sobre substratos vidrio.....	67
<b>Figura 3-23.</b> Tamaño del cristal y el microestrés en función de $T_s$ .....	68
<b>Figura 3-24.</b> Espectros Raman de las películas depositadas variando la temperatura del sustrato .....	69
<b>Figura 3-25.</b> Micrografías SEM de las películas depositadas variando la temperatura del sustrato .....	72
<b>Figura 3-26.</b> Espectros XPS de las películas pulverizadas variando la temperatura del sustrato .....	75-76
<b>Figura 3-27.</b> Espectros XPS a) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (Cu2p).b) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (In3d), c) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (Se3d).....	77-78
<b>Figura 3-28.</b> Gráfica de $(\alpha \cdot hv)^2$ vs $hv$ para las muestras depositadas a 50-500 °C .....	79
<b>Figura 4-1.</b> Patrones de difracción del depósito directo variando la cantidad de nitrógeno durante el depósito de las películas.....	81
<b>Figura 4-2.</b> Relación de intensidades obtenidas desde el patrones de difracción para el $CuInSe_2$ y el $CuSe$ .....	83
<b>Figura 4-3.</b> Perfil de profundidad para los flujos a) 0.1 sccm y b) 1.5 sccm.....	85
<b>Figura 4-4.</b> Energías de enlace del Cu2p, Se3d y el $N_2$ a flujo de nitrógeno 0.3 sccm ...	86
<b>Figura 4-5.</b> Medidas XPS a flujo de nitrógeno 0.0 y 0.1 sccm .....	88
<b>Figura 4-6.</b> Espectro asociado a la señal del nitrógeno 1s .....	88
<b>Figura 4-7.</b> Gráfica de $(\alpha \cdot hv)^2$ vs $hv$ para las muestras preparadas en una atmósfera	

mixta de Ar/N <sub>2</sub> .....	89
<b>Figura 4-8.</b> Micrografías SEM de las muestras crecidas con nitrógeno .....	92
<b>Figura 4-9.</b> Medidas AFM sobre las muestras impurificadas con nitrógeno.....	93
<b>Figura 6-1.</b> Ajuste lineal variando la temperatura del sustrato (vidrio).....	100
<b>Figura 6-2.</b> Ajuste lineal variando la temperatura del sustrato (silicio).....	101
<b>Figura 6-3.</b> Ajuste de la de la forma Gaussiana-Lorentziana para el análisis XPS.....	102
<b>Figura 6-4.</b> Ajuste de la de la forma Gaussiana-Lorentziana para el análisis XPS.....	103
<b>Figura 6-5.</b> Ajuste de la de la forma Gaussiana-Lorentziana para el análisis XPS.....	103



## Lista de tablas

<b>Tabla 1-1.</b> Parámetros característicos de CIS y CuSe.....	14
<b>Tabla 2-1.</b> Condiciones experimentales de preparación de cada una de las muestras referentes a este trabajo.....	26
<b>Tabla 3-1.</b> Condiciones de preparación de la bi-capa Vidrio/In/CuSe preparada por magnetrón sputtering.....	41
<b>Tabla 3-2.</b> Composición atómica relativa del Co-depósito entre CuSe e In.....	47
<b>Tabla 3-3.</b> Composición atómica relativa del Co-sputtering entre CuSe e In variando Ts obtenida por XPS.....	50
<b>Tabla 3-4.</b> Parámetros experimentales obtenidos a partir de XRD.....	63
<b>Tabla 3-5.</b> Composición atómica relativa obtenida por EDS para las películas depositadas sobre substrato de vidrio y silicio.....	64
<b>Tabla 3-6.</b> Valores del tamaño del cristalito, el microestrés y los coeficientes de textura.....	68
<b>Tabla 3-7.</b> Porcentaje atómico relativo de las especies depositadas sobre vidrio en función de la temperatura.....	70
<b>Tabla 4-1.</b> Tamaño del cristalito e intensidades relativas según la dirección del plano (112) CuInSe <sub>2</sub> y (006) para CuSe en función del flujo de nitrógeno.....	83
<b>Tabla 4-2.</b> EDS de las especies pulverizadas y depositadas sobre vidrio en función del flujo de nitrógeno.....	85
<b>Tabla 4-3.</b> Porcentaje atómico relativo de las especies pulverizadas y depositadas sobre vidrio en función del flujo de nitrógeno .....	93



# Introducción

El descubrimiento del efecto fotovoltaico en 1839 [1] por Henri Becquerel generó en la comunidad científica una herramienta tan poderosa sobre la cual se asientan las bases tecnológicas hacia el abastecimiento de energía eléctrica a nivel mundial. El hecho de abastecerse desde una fuente "ilimitada" de energía hace de la tecnología fotovoltaica una alternativa única entre muchas otras energías renovables existentes. Sin embargo, desde un punto de vista tecnológico, cabe resaltar que no hubiera surgido sin el desarrollo tanto de la ingeniería de materiales como de la tecnología adecuada para su preparación. La fabricación de materiales y su posibilidad de integrarse en dispositivos con diferentes aplicaciones y, específicamente, la fotovoltaica, hace de esta tecnología una de las prioridades a tener en cuenta en la comunidad científica. Los alcances que tiene hoy día la creación de técnicas capaces de producir películas delgadas y, más aún, potencializar su escalamiento industrial permite, por lo tanto, generar una alternativa de investigación no extingible con miras a mejorar el intercambio de la energía que proviene del sol por energía eléctrica.

Entre los diferentes tipos de tecnología fotovoltaica existente se encuentran las celdas solares en película delgada, la cual es implementada debido a que solo unas dos micras [2] de material absorbente son necesarias en vez de unas 300 micras como es el caso del Si [3] en volumen, para absorber la luz del modo más eficiente. Este hecho tiene que ver, en gran medida, por poseer características ópticas particulares tales como altos coeficientes de absorción y energías de la banda prohibida directa en vez de indirecta. En este sentido, muchas técnicas de fabricación del absorbente (caso de este estudio) han sido dirigidas en potencializar su uso e, incluso, ya implementadas en celdas solares [4-10]. Una variedad de métodos han sido reportados para preparar materiales tipo CIS en película delgada [11], [12], donde la eficiencia de las celdas solares depende de varios métodos de deposición en los cuales se puede tener un control de las propiedades optoelectrónicas de las capas e interfaces. Los más destacados son crecidos por método químico, donde se han depositado materiales como  $\text{Cu}(\text{Bi,Sb})(\text{Se})_2$  [13], [14] y por técnicas físicas de depósito (evaporación): Magnetron Sputtering, para la fabricación de películas CIS y CIGS, específicamente  $\text{Cu}(\text{In,Ga,Al})(\text{S,Se})_2$  [11], [15], [16] citando sólo

algunos. En este marco de referencia, las altas eficiencias de conversión de energía y una alta estabilidad química de materiales absorbentes tipo CIS, lo hacen un prometedor material semiconductor tipo p o n para celdas solares en película delgada. Sin embargo, se debe tener cuenta en cuanto el alto costo asociado a procesos donde interviene el uso de bombas de vacío para su fabricación, que lo hace una barrera para acceder a módulos comerciales para la sustitución de las fuentes de energía primarias convencionales como la de los combustibles fósiles. A pesar de esta desventaja, el material en película delgada tipo CIS posee altos coeficientes de absorción que llegan a ser del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  sobre la mayoría del espectro visible [17]. Sumado a las anteriores ventajas, las películas CIS y CIGS son más estables que otros semiconductores tipo p como  $\text{CuS}_2$  y menos tóxico que el CdTe que juega, actualmente, un gran rol en el mercado de las celdas solares. Igualmente, es importante notar que la técnica de depósito sputtering posee una alta velocidad de depósito, una excelente adherencia y una buena uniformidad, que la han convertido en el método de evaporación físico más ampliamente usado [18].

Por lo general, dos pasos individuales, incluyendo el depósito del material y procesos de selenización, son necesarios para sinterizar las películas absorbentes CIS. Donde la selenización puede ser realizada durante o después del depósito en presencia o no de tratamientos térmicos. En este sentido, empleando esta técnica han sido depositadas películas CIS y CIGS a partir de varios procesos como los reportados en la literatura [19], [20].

El objetivo general de esta tesis se centra en determinar si la familia de aleaciones semiconductoras Cu (III, V) Se crecida por la técnica magnetron sputtering r.f es potencialmente aplicable para la fabricación de películas delgadas integradas como material absorbente en una celda solar.

Con el fin de llevar a cabo esa tarea, es necesario cumplir con lo siguiente:

Identificar las condiciones adecuadas de depósito para la preparación de aleaciones semiconductoras Cu (III, V) Se por pulverización catódica (o magnetron sputtering).

Fabricar capas de aleaciones semiconductoras Cu (III, V) Se mediante la variación sistemática de las condiciones de crecimiento con el fin de obtener una aleación semiconductor con posibles aplicaciones en celdas solares.

Emplear sustratos cristalinos de Si (100) debido a que poseen una energía de la banda prohibida pequeña y no cristalinos como vidrio, buscando una posible integración optoelectrónica.

Realizar un estudio del efecto de los parámetros de crecimiento en la homogeneidad y estructura cristalina de las películas obtenidas, mediante el análisis por difracción de rayos -X de alta resolución (XRD: High Resolution X-Ray diffraction), microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM: High Resolution Scanning electron Microscopy) y microscopía de fuerza atómica (AFM: atomic force microscopy).

Caracterizar las diferentes estructuras obtenidas por medio de técnicas como microscopía Raman (MR) para determinar las fases cristalográficas, espectroscopia de dispersión de energía de rayos -X (EDS) o absorción atómica para estudiar la composición química elemental. Absorción en el espectro visible e infrarrojo para determinar las propiedades ópticas y, finalmente, caracterización eléctrica a través de curvas corriente - voltaje (I vs V) para determinar la eficiencia cuántica de las películas.

Estudiar la morfología de cada una de las capas y correlacionarla con las condiciones de depósito.

La tesis se ha dividido en 5 capítulos los cuales serán, brevemente, descritos en lo que sigue:

El capítulo uno contiene una breve descripción de algunas de las consideraciones teóricas empleadas en este estudio, además, de un estado del arte específico para el problema abordado. Se describe el papel del material absorbente al igual que sus características principales y cómo podrían estas afectar el desempeño al implementarse en una celda solar.

El capítulo dos contiene en detalle la descripción de la técnica de crecimiento empleada en este trabajo y, además, las condiciones de depósito. También detalla las técnicas de caracterización empleadas con el fin de evaluar la posible integración del material propuesto en una celda solar.

El capítulo tres aborda el estudio hacia la obtención del material ternario  $\text{CuInSe}_2$  empleando diferentes estrategias de depósito usando la técnica magnetrón sputtering rf, donde tres diferentes métodos/estrategias fueron estudiadas sistemáticamente con el fin

de obtener las mejores condiciones de depósito variando los parámetros tecnológicos del proceso.

El capítulo cuatro aborda el estudio de la inclusión de un elemento de la columna V de la tabla periódica con el fin de determinar sus propiedades tanto ópticas como estructurales para así obtener la familia semiconductor propuesta con base en Cu (III- V) Se y evaluar su potencial aplicación en celdas solares.

Finalmente, en el capítulo 5 se muestran las conclusiones obtenidas del trabajo y se presentan las perspectivas para trabajos futuros.

# 1. Semiconductores en celdas solares

En el presente capítulo se presentará, en términos generales, los semiconductores en película delgada usados como material absorbente en una celda solar. La atención especial se centrará en los principios y propiedades importantes de los semiconductores y celdas solares que, brevemente, serán revisados en la medida en que estos sean de utilidad hacia la comprensión del estudio propuesto en este trabajo.

## 1.1 Semiconductores

El desarrollo de la tecnología fotovoltaica está intrínsecamente relacionada con los materiales semiconductores debido a que su principio de funcionamiento es similar al de un diodo de una unión determinada (por ejemplo p-n). En este sentido, conocer las propiedades de los materiales semiconductores es requisito fundamental para llegar a ser integrados en una celda solar. Una de las propiedades más fundamentales es la absorción de la luz, ya que la forma directa de establecer que un compuesto es un semiconductor con una estructura de bandas determinada en parte viene dada desde una medida de la absorción de la luz a lo largo del espectro electromagnético. Es bien sabido que en el proceso de absorción en cualquier semiconductor, la energía de un fotón de luz incidente excita a un electrón desde un estado de menor energía a otro estado de mayor energía, conociéndose como transición o excitación banda a banda en la teoría de los semiconductores. De tal modo que la energía necesaria para que tenga lugar dicha transición en un semiconductor, y más específicamente desde la banda de valencia a la banda de conducción, se conoce como energía de la banda prohibida [21], donde tales transiciones pueden ser directas o indirectas y dependerán del material. En la estructura de bandas de energía de un semiconductor con transición directa se puede observar que existe una energía de la banda prohibida  $E_g$  que separa al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción tal como se muestra de manera esquemática en la Figura 1-1. Es importante tener en cuenta que la regla de oro de Fermi establece que la velocidad de absorción de un dipolo permitido en una transición intra-banda es proporcional a la suma de las densidades de estados dados, de donde se espera el siguiente comportamiento:

$$\hbar\omega < E_g, \alpha(\hbar\omega) = 0 \quad (1-1)$$

$$\hbar\omega \geq E_g, \alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (1-2)$$

Es decir, que en el caso en que la energía ( $\hbar\omega$ ) sea menor que la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) no hay absorción y esta se incrementa como  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$  para las energías mayores que la energía de la banda prohibida.

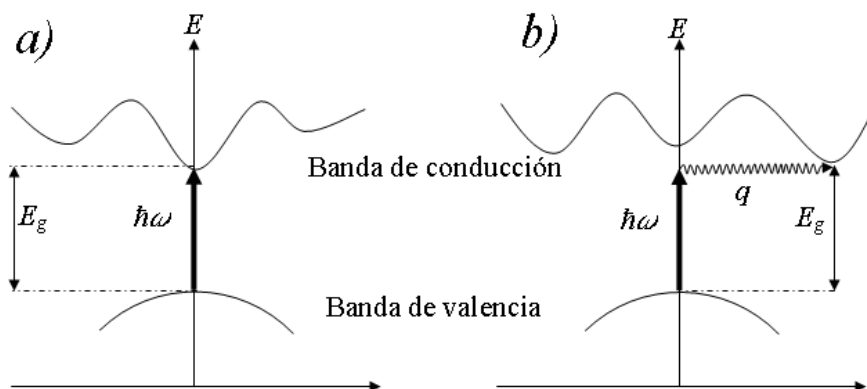


Figura 1-1. (a) Transición interbanda en un semiconductor de banda directo, y (b) transición interbanda en un semiconductor de banda indirecto.

En la figura 1-2 (a) se puede observar el proceso de emisión intra-banda, donde los fotones son emitidos cuando los electrones de la parte inferior de la banda de conducción son recombinados con los huecos de la parte superior de la banda de valencia.

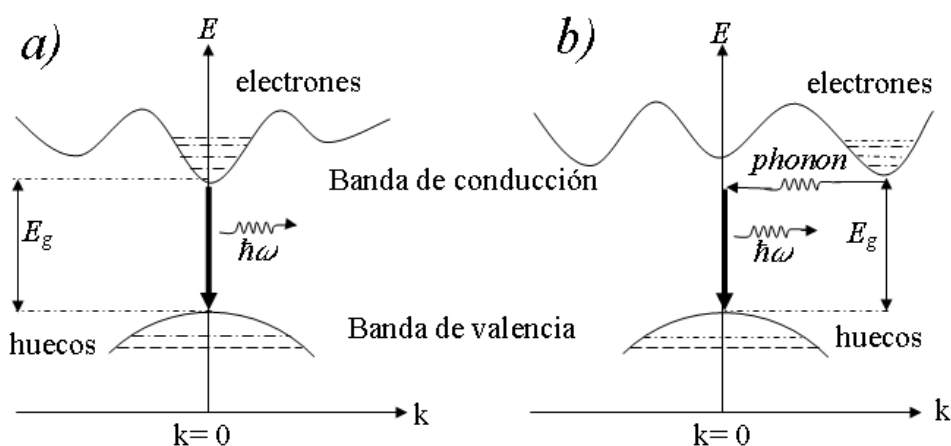


Figura 1-2. (a) Diagrama esquemático de el proceso de luminiscencia en un semiconductor de banda directo, y (b) diagrama esquemático de el proceso de luminiscencia en un semiconductor de banda indirecto.



En el caso de los semiconductores con una energía de la banda prohibida indirecta, el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia y, por lo tanto, está alejado del centro de la zona de Brillouin como se muestra en la figura 1-1 (b). Los fotones de frecuencia óptica solo tienen un vector  $k$  asociado y no es posible hacer esta transición por absorción de un solo fotón, por lo que la transición involucra un fonón para conservar el momento. Al considerar una transición indirecta que excita un electrón en la banda de valencia de un estado inicial a un estado final en la banda de conducción por conservación de energía se tiene que:

$$E_f = E_i + \hbar\omega \mp \hbar\Omega \quad (1-3)$$

donde  $\hbar\omega$  es la energía del fotón y  $\hbar\Omega$  es la energía del fonón involucrado. De la conservación del momento tenemos que

$$\hbar k_f = \hbar k_i \mp \hbar q \quad (1-4)$$

donde el signo  $\pm$  implica la absorción o emisión de un fonón.

Lo anterior, es un proceso mecánico cuántico de segundo orden en el que un fotón puede ser destruido y crear o destruir un fonón. Lo anterior contrasta con los semiconductores de banda directa en las que ocurren transiciones de primer orden. La Figura 1-2 (b) muestra de manera esquemática el proceso de luminiscencia en un semiconductor de banda indirecto.

$$\alpha^{indirecto}(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g \mp \hbar\Omega) \quad (1-5)$$

Para descripciones teóricas más completas de los semiconductores refiérase a las referencias [21, 22, 23].

Los semiconductores pertenecen al grupo de materiales en los cuales existe una moderada energía de la banda prohibida en la distribución de los estados energéticos permitidos. A una temperatura de 0 K en un material puro, la  $E_g$  separa una banda completamente llena (banda de valencia) de una que está completamente vacía (banda de conducción). Para temperaturas  $T > 0$  K, un número finito de estados electrónicos

están ocupados en la banda de conducción (electrones) y un número finito de estados se encuentran vacíos (no ocupados) en la banda de valencia (huecos). El equilibrio de las concentraciones de estos portadores de carga (electrones y huecos) no sólo puede ser modificado por dopantes extrínsecos, sino, también, por niveles defectuosos (niveles profundos en  $E_g$ ) que son intrínsecos al semiconductor [24].

Por otro lado, es necesario comentar que muchos factores influyen en las características semiconductoras del material independientes del método de crecimiento y/o deposición, como son la presencia de defectos cristalinos, los cuales repercuten en las propiedades estructurales y ópticas que en su mayoría tiene lugar en el momento de su preparación. Como se ampliará más adelante -capítulo 2-, el crecimiento de una película delgada ocurre como resultado de una condensación de los átomos que se movilizan sobre la superficie del sustrato. En este sentido, es importante, al menos brevemente, describir los mecanismos implicados en los procesos de deposición de películas delgadas por medio de técnicas que impliquen métodos físicos de preparación y es necesario, por otro lado, indicar que existen diferentes escenarios dependiendo de los parámetros del proceso. A pesar de la dependencia del método de fabricación existe un mecanismo general de crecimiento asociado a películas delgadas, que se resume a continuación:

Las especies unitarias que impacten el sustrato pierden velocidad y, por tanto, energía cinética lo que permite que sean físicamente adsorbidos sobre la superficie del sustrato.

Las especies adsorbidas inicialmente no se encuentran en equilibrio térmico con el sustrato de tal manera que presentan una movilidad sobre la superficie del mismo. Proceso durante el cual interactuarán entre sí, formando núcleos.

Los núcleos son termodinámicamente inestables y tienden a la desorción con el tiempo dependiendo de los parámetros de depósito. Es decir, si los parámetros experimentales permiten que los núcleos tengan el tiempo suficiente de colisionar con otras especies adsorbidas antes de que se produzca la desorción, llegan a experimentar un crecimiento en tamaño. Después de alcanzar un tamaño crítico, los núcleos se vuelven termodinámicamente estables y a esta etapa se le conoce como nucleación.

Los núcleos críticos crecen en número así como en tamaño hasta alcanzar una densidad de nucleación saturada. Tanto la densidad de nucleación como el tamaño de núcleos

dependen de parámetros como: la energía de las especies incidentes, el ritmo de incidencia, las energías de activación de adsorción y desorción, la difusión térmica, la temperatura de crecimiento y la naturaleza química de la superficie de los sustratos. Es de destacar que al crecimiento de núcleos se les conoce como islas.

La siguiente etapa en el proceso de formación de la película es la coalescencia, en la cual las islas comienzan a unirse unas otras en un intento de reducir el área superficial del sustrato. En esta etapa, un incremento en la temperatura del sustrato favorece la movilidad superficial de las especies adsorbidas. Si las condiciones de depósito son las más favorables es de esperarse la formación de una película delgada, continua y sólida sobre el sustrato.

En resumen, la formación de una película delgada consiste de un proceso estadístico de nucleación donde una difusión superficial controlada del crecimiento de los núcleos y la posterior formación de una estructura de redes sobre la zona de depósito facilitan el depósito de una película sólida y continua a través del sustrato [25].

## **1.2 Celdas solares**

La energía fotovoltaica es el modo más eficiente para convertir radiación solar en electricidad. Tal fenómeno se basa en el efecto fotovoltaico, reportado por primera vez por Henri Becquerel en 1839 [1]. Generalmente, es definido como la generación de un voltaje eléctrico entre dos electrodos conectados a un sistema debido a la incidencia de luz sobre él. Prácticamente todos los dispositivos fotovoltaicos incorporan una unión p-n en un semiconductor a través del cual se desarrolla un fotovoltaje. En este sentido, y teniendo en cuenta que los materiales semiconductores son capaces de absorber una gran parte del espectro solar, se puede afirmar que dependiendo de las propiedades de absorción del material, la luz llega a ser absorbida en alguna porción del material. Así, cuando los cuantos de luz son absorbidos, un par electrón-hueco es generado. Este par electrón-hueco será colectado por un campo eléctrico interno del dispositivo, consecuencia de la diferencia entre los niveles de energía de Fermi del semiconductor, produciendo una corriente eléctrica. Lo anterior conlleva a lo que se conoce como celda solar la cual se muestra esquemáticamente en la figura 1-3. [26].

La unión p-n, que separa al emisor y la capa absorbente, se encuentra muy cercana a la superficie con el fin de tener una alta probabilidad en la generación de portadores de carga. Es necesario agregar que dos electrodos son empleados con el fin de colectar los portadores de carga fotogenerados y son denominados contacto frontal y contacto anterior. Si un circuito eléctrico se conecta entre estos, los portadores de carga fluirán desde los contactos a través del circuito generando potencia eléctrica.

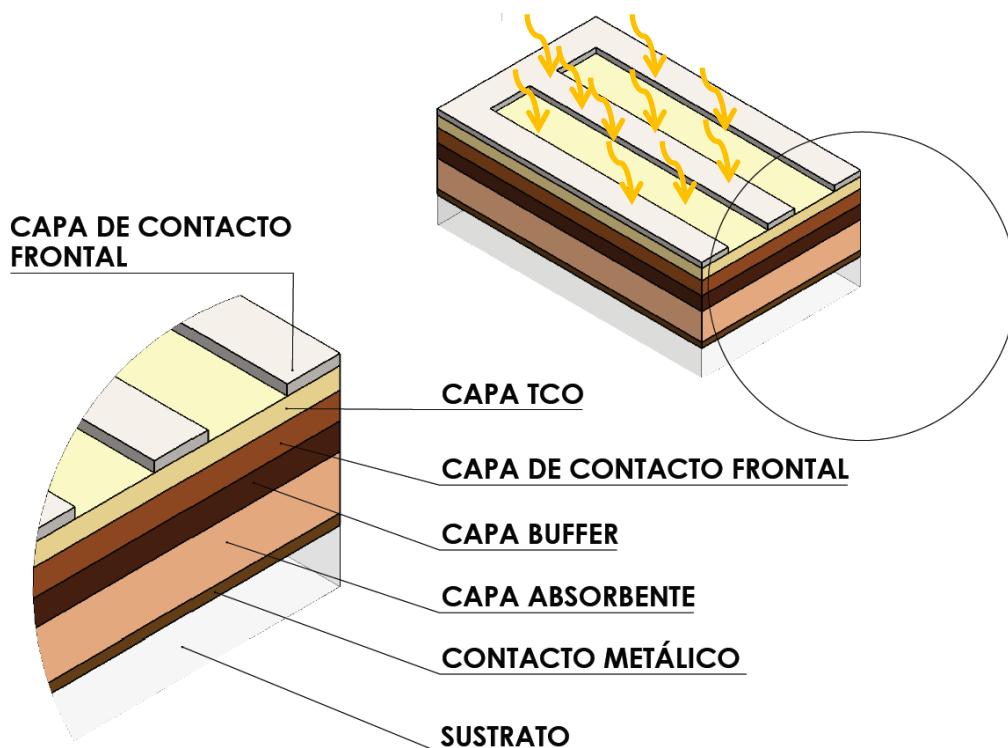


Figura 1-3. Esquema de una celda solar y sus diferentes componentes.

Adicionalmente, es necesario definir algunos de los parámetros asociados a una celda solar y la implicación de ellos en el cálculo de su eficiencia:

- Densidad de corriente en corto circuito ( $J_{SC}$ ) es la densidad de corriente máxima a voltaje cero. Idealmente si se tiene un  $V=0$  entonces  $J_{SC} = J_L$  que depende del número de portadores de carga fotogenerados y su eficiencia de colección [27].
- Voltaje en circuito abierto ( $V_{OC}$ ) tiene lugar cuando la corriente vale cero. Es el equivalente a la diferencia entre los niveles quasi-fermi de electrones y huecos

entre los dos lados del dispositivo. Desde la ecuación para un diodo,  $V_{OC}$  es equivalente a

$$V_{OC} = \frac{AK_B T}{q} \ln \left( \frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (1-6)$$

donde  $J_0$  es la densidad de corriente a oscuras,  $J_L$  es la densidad de corriente en iluminación,  $A$  es un factor de idealidad que varía entre 0 y 1,  $K_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura.

Entonces, el  $V_{OC}$  no solo dependerá de la corriente generada y de procesos de recombinación, sino, también, de la naturaleza de la unión que transporta la corriente ( $A$  y  $J_0$ ).

- El factor de llenado ( $F.F$ ) se define por medio de la relación (1-7) y puede verse como una medida de la calidad de la unión en la celda al igual que de la resistencia en serie y en paralelo.

$$F.F = \frac{V_{mp} * J_{mp}}{V_{OC} * J_{SC}} \quad (1-7)$$

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} * V_{OC}}{P_{in}} F.F \quad (1-8)$$

donde  $V_{mp}$  es el voltaje máximo,  $J_{mp}$  es la densidad de corriente máxima,  $P_{out}$  es la potencia de salida  $P_{in}$  es la potencia de entrada y  $\eta$  es la eficiencia de una celda solar.

Teniendo en cuenta todas las anteriores consideraciones, una pregunta que podría focalizarnos en uno de los temas centrales de este estudio podría ser: ¿Qué sucede cuando los fotones de luz incidentes poseen una energía mucho mayor que la energía de la banda prohibida del semiconductor?

Podría afirmarse que se generan interacciones electrón-fonón, las cuales tiene lugar debido a la presencia de portadores calientes -hot carrier- que, a su vez, son generados por la incidencia de fotones de luz con una energía mucho mayor a la energía del gap del semiconductor. Como consecuencia de este efecto, la interacción electrón-fonón causa pérdidas de energía en una celda solar hasta del 50 %, lo que llega a ser un motivo para afirmar que ninguna celda solar podría tener eficiencias por encima del 50%. Lo anterior

no se cumple en todos los casos, es solo una generalización para exponer la importancia de un valor ideal de  $E_g$ . En este sentido, se debe inicialmente afirmar que la cantidad máxima de fotones que puede absorber una celda solar viene determinada por dos factores: el espectro del sol y la energía de la banda prohibida del semiconductor. Se ha comprobado que el valor óptimo de  $E_g$  para lograr la máxima eficiencia posible de conversión se sitúa en torno a 1.5 eV dando lugar a dispositivos con eficiencias hasta un 30% [28]. La relación que tiene  $E_g$  en las celdas solares en parte viene dada tal como se ha comentado a través de los parámetros  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ . Debe, por tanto, existir un equilibrio entre estos valores según la energía de la banda prohibida:

- Si  $E_g$  es muy pequeño con respecto al valor ideal (1.5 eV), implica una mayor contribución de la densidad de corriente en corto circuito  $J_{SC}$  y muy poca contribución del voltaje en corto circuito  $V_{OC}$  al cálculo del valor de la eficiencia.
- Si  $E_g$  es muy grande con respecto al valor ideal (1.5 eV), implica que  $V_{OC}$  contribuye más al cálculo de la eficiencia que  $J_{SC}$ , dando lugar también a la generación de portadores calientes e implicaciones catastróficas en la eficiencia.

Finalmente, y según el equilibrio antes mencionado entre  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ , se estima que el valor ideal de la energía de la banda prohibida que debe poseer el material absorbente de una celda solar está entre 1.45 y 1.5 eV.

### 1.3 Material absorbente de una celda solar con base en $CuInSe_2$

#### 1.3.1 Propiedades estructurales y ópticas

Los compuestos semiconductores ternarios como el  $CuInSe_2$  (CIS) pertenecientes a la familia de materiales I-III-VI con estructura Calcopirita tetragonal (Figura 1-4) tienen la misma estructura que la aleación en base a  $Cu(In,Ga)Se_2$  CIGS y similar a la familia de

materiales II-V con estructura cúbica Zinc Blenda como la del ZnSe [17]. Debido a que la naturaleza de los átomos de Cu e In es diferente: los enlaces entre ellos y longitudes hacen de la estructura CIS anisotrópica en la mayoría de los casos [29]. Por lo tanto, si se añaden otros elementos en las estructuras calcopiritas, se pueden llegar a generar aleaciones menos anisotrópicas que contribuyan con una mayor movilidad de los portadores de carga, reflejándose esto en sus energías de banda prohibida que van desde 1.04 eV en  $\text{CuInSe}_2$  [30] a 1.65 eV en  $\text{CuGaSe}_2$  [31] e, incluso, 2.4 eV en  $\text{CuGaS}_2$  [32] y 2.7 eV en  $\text{CuAlS}_2$  [33]. Cada átomo del grupo I y del grupo III está coordinado a 4 átomos del grupo VI en forma tetraédrica, mientras que cada átomo del grupo VI está coordinado a dos átomos del grupo I y dos átomos del grupo III de un modo ordenado y tetraédrico. La coordinación tetraédrica implica un enlace principalmente covalente con hibridación  $\text{SP}^3$  predominante. No obstante, alguna característica de enlace iónico también puede llegar a estar presente [34].

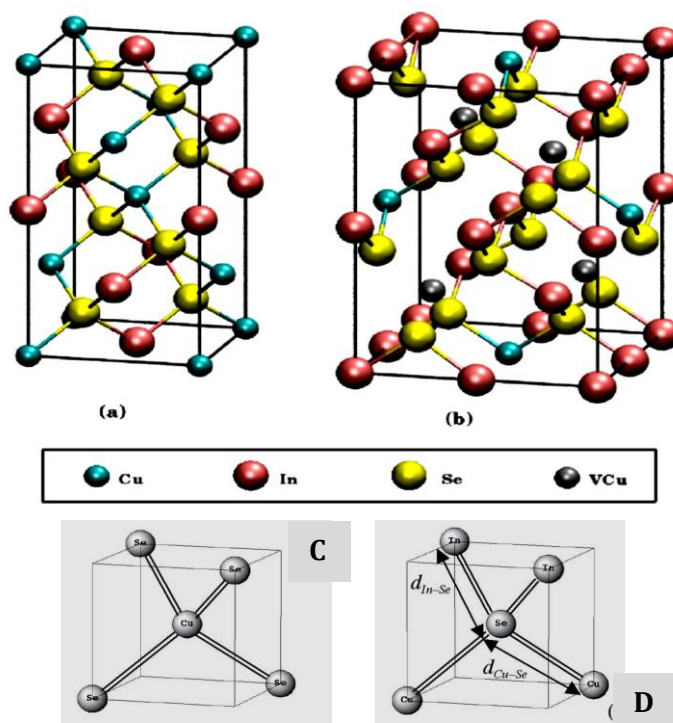


Figura 1-4 a) Esquema de la celda unitaria tetragonal correspondiente a  $\text{CuInSe}_2$ ; b)  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (OVD); c) catión centrado de Cu alrededor de aniones de Se, Tomado de [35]; d) catión de Se alrededor de aniones de Cu y de In mostrando su longitud de enlace, Tomado de [17].

Las películas CIS cristalizan en una red espacial como la del diamante con una celda unitaria tetragonal centrada en las caras. Debido a la presencia ordenada de los átomos pertenecientes al grupo I y el grupo III, la estructura de la red espacial de CIS representa una súper red de la estructura Zinc Blenda con un volumen alrededor de dos veces el tamaño de la estructura Zinc Blenda. Las diferentes longitudes de enlace pertenecientes a los átomos asociados al grupo I y III y los pertenecientes al grupo VI causan una distorsión tetragonal de la estructura de la red [36]. La cantidad  $2 - c/a$  es una medida de la magnitud de dicha longitud, donde 2 representa la relación de la constante de red  $a$  y  $c$  en caso de no existir perturbación en la red cristalina. Es meritorio mencionar que la distorsión dependerá el número de vacancias contenidas en las películas, llegando a afectar el tamaño de grano en las aleaciones CIS policristalinas [37]. Algunos parámetros importantes de los materiales en mención se pueden apreciar en la tabla 1-1.

Parámetro de red	CuSe		CuInSe <sub>2</sub>
	Cúbica	Hexagonal	Tetragonal
	$a=5.7\text{Å}$	$a= 3.9\text{ Å}$ $c= 17.2\text{ Å}$	$a= 5.7\text{ Å}$ $c= 11.6\text{ Å}$
Energía de la banda prohibida	1.4 eV	2.2 eV	1,06 eV
Semiconductor de banda prohibida	Indirecto	Directo	Directo
Grupo espacial	Pa-3	$P-4m2$	$I-42d$
Coeficiente de absorción	$10^5\text{ cm}^{-1}$		

Tabla 1-1. Parámetros característicos de CIS y CuSe.

Numerosos reportes han permitido establecer que el CuInSe<sub>2</sub> (I-III-VI<sub>2</sub>) es un semiconductor cuyo borde de absorción fundamental debido a la transición permitida entre bandas parabólicas es directa [17]. A partir de la ecuación (1-2) han reportado valores de  $E_g$  que oscilan en el rango 0.9 – 1.1 eV [38, 39,40]. Aunque su valor no debería depender del método de fabricación, puede ser vital a la hora de determinar la dependencia de factores como algunos efectos inducidos por impurezas o defectos puntuales como dislocaciones en las películas delgadas que determinen un valor entre 0.9 y 1.1 eV [41]. Es importante mencionar que el número de defectos estructurales para materiales del tipo calcopirita como el CuInSe<sub>2</sub> varían con la homogeneidad y la



estequiometría, es decir, han sido muchos los materiales obtenidos por diferentes métodos que implican cambio estequiométricos que van desde  $\text{CuIn}_5\text{Se}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  siendo los compuestos principales e intermedios más ampliamente obtenidos y usados como absorbentes en celdas solares [42-43-44].

Por otro lado, la naturaleza policristalina de las películas delgadas influencia el comportamiento de la absorción óptica y por tanto, el de la energía de la banda prohibida, donde las impurezas presentes son determinantes. El  $\text{CuInSe}_2$ , generalmente, es un semiconductor tipo -p con una alta concentración de huecos del orden  $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente [17,45-46]. El dopaje más reportado en la literatura está dominado, en su mayoría, por defectos asociados a vacancias de Cu dando lugar a un semiconductor de naturaleza aceptora y cuyo tipo es -p. En este sentido, dependiendo de los defectos dominantes, CIS puede ser un semiconductor tipo p o n. Usualmente, CIS tipo p se crece bajo condiciones ricas en In y Se, mientras que CIS tipo n se crece bajo condiciones ricas en Cu y deficientes en Se [47]. Así, las vacancias de Cu y de Se podrían llegar a ser los defectos dominantes en CIS tipo p o tipo n, respectivamente.

En resumen, compuestos ternarios como el  $\text{CuInSe}_2$  y sus múltiples aleaciones  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se}_2)_2$  poseen propiedades que los hacen exitosos como materiales absorbentes para implementarse en una celda solar:

- Energías de la banda prohibida de 1.06 eV para el  $\text{CuInSe}_2$  y de 1.65 eV para  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , lo cual los hace capaz de absorber un gran rango de energías del espectro solar.
- Son semiconductores de gap directo, el cual minimiza los requerimientos para la longitud de difusión de los portadores minoritarios.
- La posibilidad de crecer con la característica de ser un semiconductor tipo p o tipo n.
- Constantes de red compatibles con CdS o ZnS, existiendo sólo un 1.2% de desajuste de red entre la estructura calcopirita del  $\text{CuInSe}_2$  y una muy aproximada para CIGS y la Wurtzita del CdS que, también, son materiales incorporados en una celda solar como capas anti-reflejantes [17].
- Altos coeficientes de absorción del orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

- La posibilidad de ser fabricados en forma de película delgada por una variedad de técnicas.

## 1.4 Estado del arte. Método de obtención del absorbente

La posibilidad de depositar una amplia variedad de materiales en película delgada, de un modo compacto y uniforme, ha permitido el desarrollo de aleaciones semiconductoras aplicadas en campos como la optoelectrónica, la fotónica, la fibra óptica, dispositivos de almacenamiento de información y de conversión energética [48]. Las aleaciones de CuSe han sido uno de las más estudiadas en los últimos años, con composiciones estequiométricas ( $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>Se, Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>, CuSe y Cu<sub>2</sub>Se) y no estequiométricas (Cu<sub>2-x</sub>Se) reportando un cambio continuo de sus propiedades físicas [49]. Además, se han reportado diversas fases cristalinas con estructura ortorrómbica, cúbica, hexagonal [50] y tetragonal [51], dependiendo del método de crecimiento. Estas características hacen que las propiedades eléctricas y ópticas sean interesantes para aplicaciones en celdas solares [52], conductores súper iónicos [53], filtros ópticos [54] y láseres [55]. El CuSe puede ser un semiconductor de gap directo o indirecto [56] (ver tabla 1-1). Por otro lado, es importante mencionar que las aleaciones semiconductoras de CuInSe<sub>2</sub>, (CIS) en película delgada, son unas de las más prometedoras debido a sus altas eficiencias de conversión energética, por su alto coeficiente de absorción, su baja toxicidad (sin posterior selenización) y propiedades ópticas y eléctricas, que lo hacen un buen candidato para aplicaciones en celdas solares [57].

Hoy en día el trabajo para el desarrollo de la tecnología fotovoltaica está focalizado, principalmente, en el uso de materiales que permitan la conversión eficiente de la energía proveniente del sol en energía eléctrica, cuya fabricación implique técnicas de crecimiento menos complejas y que reduzcan costos de fabricación [58]. En este sentido, los semiconductores tipo calcopirita CIS y CIGS se han convertido en grandes candidatos para ser escalado a nivel de producción industrial [59]. Celdas solares convencionales con base en Silicio usan gran cantidad de materia prima en su desarrollo, mientras que

celdas solares basadas en materiales tipo calcopirita en película delgada reducen en gran medida el uso de material en su elaboración, ya que es necesaria una cantidad mínima de material para que la luz sea eficientemente absorbida. Es meritorio mencionar que materiales tipo CIGS y CIS poseen eficiencias de conversión que alcanzan el 20.8% para CIGS [60] y de 22.6% para CIS [61] en áreas de aproximadamente 0.5 cm<sup>2</sup>. Para celdas tipo CIGS el material depositado es llevado a cabo por medio de un proceso de co-evaporación en 3-etapas [62,63], mientras que en celdas tipo CIS el depósito se da en un proceso de dos etapas, la cual incluye la selenización/sulfurización. La principal desventaja del proceso por Co-evaporación en tres etapas está en la escalabilidad a nivel de producción industrial, ya que sería necesario tiempos relativamente largos de producción y varias líneas de fuentes de evaporación [64]. Asimismo, el proceso a 2 etapas para CIS posee la desventaja de procesos adicionales como tratamientos térmicos y selenización [65].

A pesar de los grandes avances alcanzados en cuanto a escalabilidad industrial, es necesario no escatimar esfuerzos en los procesos de obtención de materiales tipo calcopirita tal como CuInSe<sub>2</sub>, ya que es imperativo encontrar mejoras en los métodos de obtención con técnicas de depósito como la pulverización catódica asistida por campo magnético (Magnetron Sputtering), la cual ha sido ampliamente usada para fabricación de celdas solares en forma de película delgada [17]. Entre los aportes que presenta esta técnica de crecimiento se destacan la alta adherencia con el sustrato, la facilidad de depositar materiales sobre cualquier tipo de sustrato, una alta tasa de depósito y un control sobre los espesores requeridos con un alto grado de uniformidad [18].

Finalmente, es importante concluir este capítulo comentando que los compuestos bien sean ternarios o cuaternarios, muestran cualidades que lo hacen un candidato que toma mucha fuerza como material absorbente para usarse en celdas solares. A pesar de ello, se necesitan estudios adicionales para determinar las condiciones más óptimas de depósito con miras a contribuir en la mejora de eficiencias y en la comprensión de los mecanismos físicos implícitos en el crecimiento de estos materiales, más aun conociendo que algunas de las propiedades de estos, han sido alcanzadas usando la intuición más que un diseño basado en el conocimiento científico. Por este motivo, es interesante preparar ese tipo de materiales utilizando una técnica de depósito de relativo bajo costo

como Magnetrón Sputtering r.f, lo cual ampliaría los horizontes en investigación en el país respecto al uso de este tipo de técnicas para el crecimiento de películas CIS, dando lugar a la construcción de conocimiento y abriendo una oportunidad de investigación en este tipo de aleaciones semiconductoras.

## 2. Sistema experimental y analítico

La existencia de una gran variedad de métodos que implican procesos físicos y químicos para la fabricación de materiales ha sido ampliamente explorada en la formación de películas delgadas y gruesas (recubrimientos duros) [25]. Entre estos métodos se encuentra la pulverización catódica asistida por campo magnético o magnetron sputtering (término usado en el desarrollo de este trabajo), que es una de las técnicas más conocidas y empleadas tanto en el campo de la industria como en la investigación del depósito físico en fase vapor o PVD (su acrónimo en inglés). El principio de funcionamiento de la técnica sputtering tiene lugar cuando una superficie sólida o material fuente (blanco) es bombardeada con partículas energéticas cargadas positivamente tales como iones acelerados de argón (gas inerte), generados en un plasma de descarga luminiscente. El proceso de bombardeo causa la pulverización o remoción de los átomos de la superficie del blanco, los cuales condensarán sobre un sustrato formando una película de material con un espesor determinado. Los iones del gas cargados positivamente desde el plasma son atraídos y acelerados hacia el blanco, mediante un campo eléctrico generado como resultado de aplicar un potencial negativo sobre el blanco con respecto al electrodo del sustrato. Así, el electrodo fuente para el blanco es conocido como cátodo y el electrodo para el sustrato es conocido como ánodo. Si el potencial aplicado entre el blanco (cátodo) y el sustrato (ánodo) no varía en el tiempo, el proceso es llamado sputtering DC, donde es necesario que el material del blanco tenga una muy alta conductividad para que tenga lugar el proceso de depósito.

Mediante la simple sustitución del material del blanco conductor por un aislante en el sistema sputtering DC, la descarga luminiscente no puede mantenerse debido a la acumulación de carga superficial de iones positivos en la cara frontal del aislador. Con el fin de mantener la descarga eléctrica con el blanco, un potencial alterno AC debe ser suministrado al blanco a través de una fuente RF y cuyo arreglo instrumental se le conoce como sputtering RF. Adicionalmente, la inclusión de un magneto dentro del cátodo que aloja al blanco, permite que el campo magnético generado se oriente de manera tal que la trayectoria de los electrones formen un bucle cerrado, funcionando

como una trampa de electrones que, a su vez, aumenta el ritmo de colisiones entre los electrones y las moléculas del gas. Además, la presencia del campo magnético incrementa la densidad del plasma que conlleva a un aumento de la densidad de corriente del blanco y, por lo tanto, a la mejora de su ritmo de pulverización. Al arreglo dispuesto en el sistema de depósito sputtering se le conoce como pulverización catódica asistida por campo magnético o magnetron sputtering, considerada como una de las técnicas de depósito más prometedoras para la producción de dispositivos en forma de película delgada ya que se pueden obtener con muy baja contaminación y un alto ritmo de depósito y uniformidad [66-67-68]. Asimismo, cuando un gas reactivo como oxígeno o nitrógeno se introduce al interior de la cámara durante el depósito, se le conoce como sputtering reactivo, ya que las moléculas del gas reaccionan con las especies pulverizadas desde el blanco para, posteriormente, depositarse sobre el sustrato. Tal activación ocurre debido a una disociación de las moléculas, a una excitación de las especies atómicas y moleculares, a la ionización de las especies y, finalmente, a la generación de nuevas especies dado el caso.

El sistema magnetron sputtering completo consiste de las siguientes partes:

- *Generador RF*: Es usado para crear una densa descarga luminiscente entre el blanco (cátodo) y el sustrato (ánodo) y causar que el potencial de polarización se acumule sobre la superficie del blanco. Los iones cargados positivamente en el plasma son, varios órdenes de magnitud, más pesados que los electrones cargados negativamente. Mientras que los electrones pueden neutralizar las cargas positivas, los iones ya no siguen la conmutación de alta frecuencia, particularmente en el rango de frecuencias de 13.56 Mhz, llevando a una auto-polarización negativa del blanco con respecto al sustrato. Tal efecto resulta en el bombardeo iónico que termina pulverizando la superficie del blanco. Para este trabajo dos generadores RF fueron empleados con fuentes de alimentación de la marca (RF K.J. Lesker) de 300 Watt con adaptador de impedancia manual para ambos magnetrones, donde el magnetron de 2 pulgadas llega a una potencia máxima de trabajo de 180 Watts, mientras que para el magnetron de 1 pulgada la potencia máxima alcanzada es de 80 Watts.
- *Cámara de depósito*: También denominada cámara sputtering, es una cámara de vacío con paredes de acero inoxidable de un diámetro aproximado de 80 cm,

equipada con un sistema de enfriamiento por agua, ventana para visualizar el plasma generado, válvulas para entrada de gases, sistema de temperatura en el porta-substratos que alcanza desde temperatura ambiente hasta 950 °C. La distancia entre el blanco y el sustrato es de 5cm aproximadamente con una inclinación de 35° con respecto a la posición del sustrato. El área máxima posible a depositar es de 2" de diámetro sobre sustratos planos que pueden ser aislantes, metales o semiconductores (figura 2-1).

- *Conjunto de acoplamiento (cañón):* Está diseñado para permitir la transferencia de energía lo más eficiente posible desde el generador RF hasta el cañón que aloja en la parte más posterior al blanco. El equipo cuenta con dos Magnetrones para Sputtering o co-sputtering modelo (K.J. Lesker Torus) con capacidad de albergar blancos de 1" y de 2" de diámetro respectivamente.
- *Sistema de vacío:* Existen dos bombas de vacío: una mecánica y otra turbomolecular que, en conjunto, permiten alcanzar una presión base del orden de  $10^{-6}$  Torr. El equipo permite presiones de trabajo desde  $10^{-2}$  hasta  $10^{-4}$  Torr en atmósferas controladas de argón, nitrógeno, oxígeno, entre otros.
- *Sistema de control de entrada de gases:* El gas de trabajo es controlado mediante válvulas de aguja, acopladas a un flujómetro, el cual permite cuantificar el flujo de gases con el fin de realizar sputtering reactivo o no reactivo.

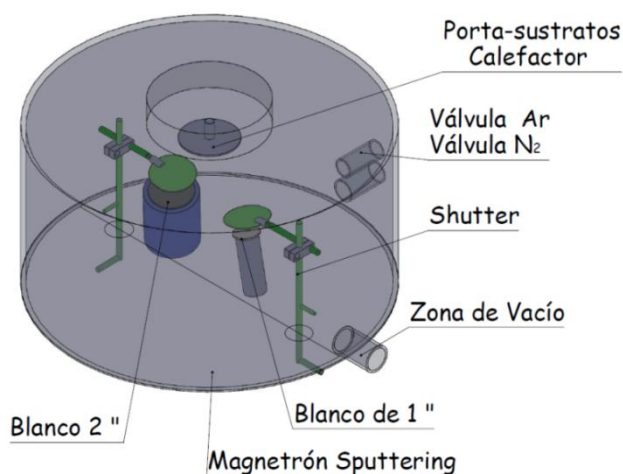


Figura 2.1 Esquema del magnetron sputtering utilizado para la preparación de las películas.

En los sistemas magnetrón sputtering típicamente la presión de trabajo es de  $10^{-3}$  Torr, de tal manera que el camino libre medio de las especies pulverizadas sea mayor, dando lugar a que la tasa de erosión venga dada por

$$R = \frac{k\omega_0}{t} \quad (2-1)$$

Donde  $k$  es un factor que depende de la configuración y diseño del equipo,  $t$  el tiempo de sputtering y  $\omega_0$  es la cantidad de partículas erosionadas, que viene dada por

$$\omega_0 = \left(\frac{j_+}{e}\right) S \left(\frac{A}{N}\right) \quad (2-2)$$

Siendo  $j_+$  la densidad de corriente,  $e$  la carga del electrón,  $S$  el rendimiento de la pulverización catódica (rendimiento sputtering),  $A$  el peso atómico del material a pulverizar y  $N$  el número de Avogadro [67]. Por otro lado, cualquier proceso de depósito de películas delgadas implica tres pasos principales:

1. Según su aplicación: la producción de las especies atómicas, moleculares o iónicas apropiadas (selección del método).
2. Garantizar el transporte de las especies deseadas al sustrato a través de un medio llamado plasma (parámetros y variables experimentales).
3. El depósito sobre el sustrato, bien de forma directa, bien vía una reacción química que permita, en cualquier caso, formar un arreglo sólido de las especies atómicas sobre el sustrato.

En ese sentido, cabe notar que el crecimiento de una película delgada ocurre como resultado de la condensación de los átomos que se mueven sobre la superficie del sustrato. En cuanto a las propiedades del material depositado se debe mencionar que depende de algunos factores de los cuales se destacan:

- Condiciones de la superficie del sustrato. Morfología de la superficie (rugosidad y posible contaminación por partículas no deseadas), química de la superficie (composición), defectos presentes en la superficie, óxidos adsorbidos antes del depósito y posibles sitios de nucleación.
- Detalles de la geometría del sistema. La distribución del ángulo de incidencia, el



flujo de movilidad atómica superficial, la temperatura del sustrato, el ritmo de depósito, contaminación por desgasificación de la cámara de depósito y bombardeo de partículas energéticas simultáneamente.

- Detalles del crecimiento de la película sobre la superficie del sustrato. Procesos de nucleación, morfología del crecimiento, suministro de energía constante, reacción con el ambiente de depósito si es el caso de sputtering reactivo.

En el presente trabajo se emplean dos tipos de sustrato: vidrio y Silicio (100). En el caso del vidrio, se debe decir que son sustratos lo suficientemente empleados en la preparación de películas delgadas que, generalmente, están químicamente unidos por enlaces iónicos o covalentes, de tal manera que no presenta electrones libres. Por lo tanto, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica son bajas y el material es frágil. Otra característica de este sustrato es su bajo costo y fácil limpieza antes del depósito. Para el caso del Si orientado (100) y empleado como sustrato, se debe comentar que ha sido ampliamente usado como soporte para la formación de aleaciones semiconductoras con elementos III-V y III-N, debido a que existe la posibilidad de integración de las propiedades de éste con los del material obtenido en forma de película delgada, pues la suma de sus propiedades con el potencial óptico de estos semiconductores es pilar fundamental de los dispositivos optoelectrónicos fabricados en la actualidad.

## 2.1 Condiciones de depósito

La naturaleza de las películas delgadas está gobernada por los parámetros del proceso de depósito como son: la velocidad de depósito, la temperatura del sustrato, el tipo de sustrato, los materiales del blanco (especies a depositar), la atmosfera de depósito y de la potencia empleada. Considerando lo anterior, las condiciones de depósito para optimizar la preparación de cada una de las muestras se determinaron mediante un estudio detallado del estado del arte en materiales tipo calcopirita, específicamente el  $\text{CuInSe}_2$ , donde un diseño experimental para las películas delgadas presentadas en este estudio fue tenido en cuenta mediante la variación sistemática de los parámetros experimentales ya mencionados. Este diseño permitió que el trabajo se realice en dos

etapas: la primera etapa está dirigida hacia la obtención del semiconductor ternario  $\text{CuInSe}_2$  que es el material utilizado como absorbente en celdas solares, la segunda etapa se focalizó en la incorporación de átomos de nitrógeno en la estructura ternaria del  $\text{CuInSe}_2$ .

Es necesario mencionar que todos los sustratos son sometidos a un tratamiento de limpieza como sigue: primero, una inmersión en alcohol industrial para luego someterse a un baño térmico en acetona durante diez minutos en una cámara de ultra sonido con el fin de eliminar la grasa de la superficie. Posteriormente, se ubican en el porta-sustratos donde se realiza un tratamiento superficial en un plasma de argón durante 10 minutos a una temperatura apropiada con el fin de remover los óxidos superficiales.

El procedimiento para la preparación de las capas se resume en los siguientes pasos:

- Limpieza de la cámara.
- Limpieza de los sustratos por métodos convencionales.
- Montaje de sustratos.
- Realizar vacío base ( $1 \times 10^{-6}$  torr).
- Fijar temperatura de sustrato.
- Introducir Ar puro o una mezcla de  $\text{Ar}^+ - \text{N}_2$  (sputtering reactivo), para posteriormente fijar la presión de trabajo ( $5 \times 10^{-3}$  Torr).
- Depósito de la película.
- Enfriamiento de las muestras hasta temperatura ambiente por inercia en alto vacío.
- Ventilación de la cámara y extracción de las muestras.

### **2.1.1 Primera etapa del estudio: Obtención el ternario**

En esta etapa fueron elaboradas tres estrategias con el fin de obtener el semiconductor ternario  $\text{CuInSe}_2$ :

La selección de los blancos para la formación del ternario está basada en la reducción de un paso en el proceso de depósito, ya que normalmente es obtenido por procesos que implican tratamientos térmicos posteriores al depósito y procesos de selenización

(atmósfera de selenio). En este sentido, la primera estrategia consistió en emplear dos blancos (*targets*) de CuSe e In con un 99.99% de pureza en el proceso de depósito y cuyas condiciones son mostradas en la tabla 2.1.

- La primera estrategia consistió en la obtención de una película delgada formada por dos capas: Vidrio/In/CuSe, condiciones mostradas en la tabla 2-1 y cuya finalidad se basa en la obtención del ternario sin someterse a un tratamiento térmico en atmosfera de selenio sino más bien en una atmosfera de  $\text{Ar}^+$  con el fin de producir una re-evaporación de la película ya depositada.
- La segunda estrategia está basada en la obtención de películas delgadas formadas por la pulverización de átomos provenientes de dos blancos (co-pulverización) de forma simultánea, sobre sustratos de vidrio y silicio cuyas condiciones se muestran en la tabla 2-1.
- La tercera y última estrategia consiste en la obtención del ternario  $\text{CuInSe}_2$  en forma de película delgada a partir de un blanco de 99.99% de pureza sobre sustratos de vidrio.

### **2.1.2 Segunda etapa del estudio: Incorporación de nitrógeno en $\text{CuInSe}_2$**

En esta última fase del estudio se pretende incorporar átomos de nitrógeno en  $\text{CuInSe}_2$  con el fin de variar las propiedades ópticas de las películas obtenidas. Para conseguir esto, se ha procedido a depositar  $\text{CuInSe}_2$  desde un solo precursor por el método sputtering reactivo con una mezcla de gases  $\text{Ar}^+ - \text{N}_2$  variando la cantidad de gas de nitrógeno que ingresa a la cámara y cuyas condiciones de depósito se muestran en la tabla 2-1.

<i>Muestra</i>	<i>Método</i>	<i>Sustrato</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>P In (watt)</i>	<i>P. CuSe (watt)</i>
<b>CuSe</b>					
<b>CuSe</b>	<i>Sputtering</i>	<i>Vidrio</i>	120	0	15
<b>In/CuSe</b>			120	0	35
<b>In/CuSe</b>	<i>Sputtering</i>	<i>Vidrio</i>			
			--	15	30
<b>CuSe + In</b>					
<b>CuSe+In</b>	<i>Co-Sputtering</i>	<i>Si<sub>(100)</sub>-Vidrio</i>			
		<i>Si<sub>(100)</sub>-Vidrio</i>	60	15	30
		<i>Si<sub>(100)</sub>-Vidrio</i>			
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>					
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>	<i>Sputtering</i>		<i>Potencia(W)</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
		<i>Vidrio</i>	35	50	
				100	60
				200	
				400	
				500	
<b>CuInSe<sub>2</sub>+N<sub>2</sub></b>					
<b>CuInSe<sub>2</sub>+N<sub>2</sub></b>	<i>Sputtering reactivo</i>		<i>Potencia(W)</i>	<i>Temperatura(°C)</i>	<i>Flujo N<sub>2</sub> (sccm)</i>
		<i>Vidrio</i>	35	500	0.1
					0.3
					0.5
					1.0
					1.5

Tabla 2-1 Condiciones experimentales de preparación de cada una de las muestras referentes a este trabajo.

## 2.2 Métodos de caracterización

Un número considerable de métodos se emplearon para caracterizar las películas depositadas que permitieron obtener información de su composición química, su estructura cristalina, propiedades eléctricas y ópticas. En este sentido, para la determinación de la estructura cristalina y las posibles fases formadas durante el depósito se usó en primer lugar difracción por rayos X y luego se corroboró la presencia de las mismas por medio de espectroscopia Raman. El análisis de la superficie y la morfología estuvo acompañado por la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS de su acrónimo en inglés) y microscopia electrónica de barrido (SEM), incluido el análisis por espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS), y para un caso específico se utilizó AFM en la segunda etapa del trabajo con el fin de obtener la rugosidad de las películas. Las propiedades ópticas de las películas se realizaron

mediante medidas de transmitancia en el espectro ultravioleta-Visible. En esta sección se describen brevemente los principios de algunas de las técnicas mencionadas anteriormente y los instrumentos con sus especificaciones técnicas para la realización de las medidas [69].

## 2.2.1 Difracción de rayos x

Es un método no destructivo para caracterizar materiales mediante el cual se puede determinar la estructura cristalina, la orientación preferencial de los cristales y el tamaño de cristalito. Este método experimental es llevado a cabo con rayos x cuya longitud de onda es comparable a la distancia interatómica en un cristal ( $\sim 1\text{nm}$ ). De tal manera que cuando los rayos x inciden sobre el cristal, los átomos de la red cristalina absorben y emiten radiación cuyos efectos colectivos generan interferencia constructiva o destructiva. Si la interferencia es constructiva da lugar a unos picos de difracción de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2-3)$$

la cual relaciona la distancia interplanar  $d_{hkl}$  entre un conjunto de planos (hkl) en un cristal y el ángulo de difracción  $\theta_{hkl}$ .

Dependiendo del acoplamiento de la muestra y/o las rotaciones de detector durante las medidas de difracción algunos modos de escaneo tienen lugar: escaneo  $\theta$ - $2\theta$ , rocking curve, escaneo del detector para caracterizaciones estructurales y análisis de textura (figura de polos).

En el escaneo  $\theta$ - $2\theta$  para cuando la muestra rota, el detector sigue su movimiento en la misma dirección al eje del difractómetro al doble de la velocidad de la muestra, por lo tanto, las reflexiones desde los planos paralelos a la superficie el substrato son detectadas. De este modo, se hace posible determinar la orientación preferencial de muestras policristalinas con respecto al substrato. Una figura de polos permite realizar tal análisis mediante un mapeo Phi-Chi (figura 2-2), en el cual se realizan medidas de las intensidades a una reflexión dada ( $2\theta$  constante) en un gran número de orientaciones angulares de la muestra. Normalmente una medida se da cuando todos los valores de

Phi (plano de rotación) para un ángulo dado de Chi (ángulo azimutal) y repitiéndose éste proceso hasta que un rango entero de Chi y Phi sea completado.

### Arreglo experimental

Todas las capas fueron caracterizadas por difracción de rayos-x en geometría Bragg-Brentano, en un equipo RIGAKU, MINIFLEX II para polvos, Operado a temperatura ambiente y equipado con una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ) a 30 kV y 15 mA, en un rango de  $20 \leq 2\theta \leq 60$ . Otros difractogramas fueron tomados en un equipo PANalytical X'Pert<sup>3</sup> MRD and MRD (XL) en geometría Bragg Brentano, el cual fue previamente calibrado con el fin de corroborar algunos corrimientos presentes en las capas y descartar el error instrumental.

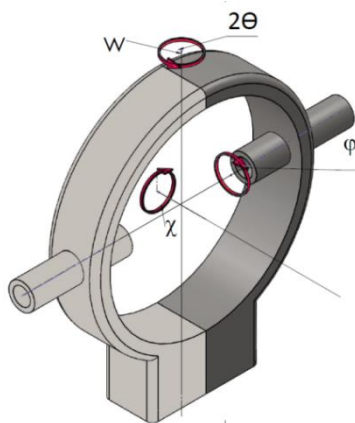


Figura 2-2 Ilustración esquemática de la configuración de un difractómetro de rayos X para la realización de las figuras de polos.

## 2.2.2 Espectroscopia Raman

Es una técnica de caracterización óptica no destructiva basada en la dispersión inelástica de fotones con excitaciones vibracionales elementales en los planos de un cristal. La intensidad y posición de la señal Raman viene determinada por la estructura cristalina y la composición química de las muestras, siendo sensible a la presencia de defectos cristalinos, impurezas y estrés. En cuanto a las vibraciones como efecto de la dispersión

por la incidencia de fotones de luz sobre la muestra, es importante aclarar que si la luz dispersada tiene el mismo valor de frecuencia que la luz incidente, la dispersión es conocida como *Rayleigh* donde podría analizarse la rugosidad. En cambio, cuando la luz dispersada e incidente presentan frecuencias diferentes sugiere que existe una señal que porta información molecular de la muestra y es conocida como dispersión Raman, para la cual dos fenómenos Raman presenta: si el fotón tiene una frecuencia menor a la incidente, se conoce como dispersión *Raman Stokes*; ahora bien, si el fotón posee una frecuencia mayor a la incidente, se le conoce como dispersión *Raman anti-Stokes*. Es importante mencionar que las reglas de selección para identificar los modos vibracionales ópticos activos y calculados para la zona central  $\Gamma$  de una estructura tipo calcopirita como el  $\text{CuInSe}_2$  viene dadas por:

$$1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E$$

Los modos anteriores se clasifican en 3 modos acústicos ( $B_2 + E$ ) y 21 modos ópticos. Es de destacar que el modo vibracional E está doblemente degenerado y que, a excepción de los dos modos inactivos  $2A_2$ , existen 22 modos activos Raman que incluyen también al modo E:

$$1A_1 + 3B_1 + 1B_2(\text{LO}) + 3B_2(\text{TO}) + 6E(\text{LO}) + 6E(\text{TO})$$

## Arreglo experimental

En la primera etapa de este estudio las muestras fueron medidas en un micro-Raman (Espectrómetro Raman Horiba HR800) usado con geometría de retrodispersión (*backscattering*) en incidencia normal a la muestra. La potencia del láser fue de 30 mW y con una longitud de onda asociada de 632 nm (rojo). El Microscopio óptico (BX41 Olympus) cuenta con una serie de objetivos de 10X, 20X, 50X y 100X aumentos respectivamente y, además, está equipado con una cámara CCD para captar imagen y punto de focalización sobre la muestra. En la segunda etapa de este estudio, las medidas Raman fueron realizadas en un micro-Raman (*Raman Dilor XY Labram Spectrometer*) en geometría de retrodispersión e igual incidencia normal sobre la muestras. Cuenta con un microscopio Olympus BX40 y un sistema de focalización de 10X, 20X, 50X y 100X.

Además, posee tres líneas láser de excitación que corresponde a 432 nm (azul), 532 nm (verde), 632 nm (rojo).

### **2.2.3 Microscopia electrónica de barrido**

Es una técnica de caracterización que provee información de la morfología, composición y del espesor de la muestra, entre otras. En la microscopia electrónica de barrido un haz de electrones focalizado finamente escanea la muestra a lo largo de un área determinada. Como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra una variedad de señales son producidas y, principalmente, se tendrán los electrones retrodispersados y de rayos x. Mediante el uso de detectores especiales, estas señales son colectadas dando información específica alrededor del volumen irradiado. Adicionalmente, los electrones secundarios son emitidos desde los átomos que ocupan la parte superior de la muestra ( $\sim 5$  nm) y produce una imagen fácil de interpretar, donde su contraste es determinado por la morfología de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones que provienen del haz primario y que son reflectados desde átomos en el volumen analizado, donde su contraste está determinado por el número atómico de los elementos de la muestra y la imagen generada por los electrones retrodispersados representa la distribución del número atómico promedio de las especies atómicas presentes en la muestra.

La interacción del haz de electrones primarios con los átomos en la muestra causa transiciones entre los orbitales que resultan en la emisión de un rayo x, el cual permite la detección y medida de rayos x característicos que permiten realizar un análisis elemental (EDS). En este sentido, EDS provee un análisis semicuantitativo de la composición elemental del volumen analizado.

### **Arreglo experimental**

En el presente estudio las micrografías o imágenes SEM fueron realizadas en un microscopio FE-SEM JEOL JSM7000 (con resolución 1.0nm 15kV, 1.3nm 1kV (GB) y 0.8nm 30kV (SEM)) voltaje de aceleración de 100 V a 30 kV y magnificación de 25X a 1.000.000X. Las imágenes se tomaron sobre la superficie de cada una de las películas



obtenidas con el fin de determinar la morfología y relacionar los cambios con los parámetros del depósito.

### **2.2.4 Microscopia de fuerza atómica**

El microscopio de fuerza atómica escanea la superficie de la muestra con una punta microfabricada ( $\sim 10\text{nm}$  de diámetro) montada sobre un cantiléver flexible ( $\sim 100 - 200\ \mu\text{m}$ ). La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra (fuerzas de Van der Waals, etc.) causa que el cantiléver se doble o se curve. Un detector permite medir la deflexión del cantiléver a medida que la punta escanea la superficie de la muestra, mientras que un software genera un mapa de la topografía de la superficie con resoluciones del orden de nanómetros. Los movimientos laterales y verticales de la punta o la muestra son controlados por transductores piezoeléctricos y un bucle retroalimentado que produce una diferencia de potencial que difiere de manera proporcional al movimiento.

La realización de la imagen obtenida sobre la superficie por AFM con una resolución que va hasta los 3 nm puede ser usada para determinar la rugosidad, el tamaño de grano y defectos tales como poros (pinholes) y aglomeraciones de átomos sobre la superficie de la muestra.

### **2.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

Una verdadera ingeniería de materiales puede ser realizada por medio del estudio de la superficie del material implicado en este estudio. Para ello, se ha empleado una poderosa técnica de caracterización conocida como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) o espectroscopia de electrones para análisis químico, la cual posee una altísima sensibilidad superficial para la caracterización química y electrónica de materiales. En este sentido, es necesario afirmar que la cantidad de electrones liberados desde la superficie de la película delgada cuando se irradia con rayos  $\text{-x}$  es colectada y transformada en una señal para, posteriormente, ser presentada en forma de espectro, el cual representará el número de electrones registrados en una secuencia de energías donde se incluyen ambas contribuciones: la señal de fondo o base y también la

de los picos característicos de los estados ligados de los electrones en la superficie de los átomos.

El análisis superficial por XPS consiste en irradiar una muestra en vacío con rayos -x- mono-energéticos desde un cañón Al K $\alpha$  de 1486.6 eV, de tal modo que el fotón emitido interactúa con átomos de la región superficial de la muestra, donde los electrones liberados desde una profundidad superficial son limitados. Es decir, para energías alrededor de 1400 eV, los electrones liberados desde una profundidad superior a 10 nm tienen muy poca probabilidad de dejar la superficie sin sufrir una eventual pérdida de energía. En este sentido, un posterior análisis de los espectros obtenidos da lugar a la energía asociada de los electrones detectados a causa del efecto fotoeléctrico, obteniendo las especies atómicas presentes en la superficie de la muestra. Los electrones emitidos tienen una energía cinética medida  $E_k$  dada por

$$E_k = h\nu - E_B - \phi_s \quad (2-4)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro y  $E_B$  es la energía de enlace de los orbitales atómicos desde los cuales provienen los electrones. El espectro es obtenido y presentado como una gráfica del número de electrones detectados por intervalo de energía en función de la energía cinética o de su energía de enlace. Debido a que cada elemento tiene un único conjunto de energías de enlace, XPS puede usarse para identificar los elementos en la superficie cualitativamente refiriéndose a la posición de los picos y, adicionalmente, determinar cuantitativamente la concentración de cada elemento - $C_x$ - acorde a la altura de pico o área del mismo mediante la siguiente relación:

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_x}{S_x}} \quad (2-5)$$

Donde  $I$  es el número de fotoelectrones emitidos y  $S$  es el factor de sensibilidad atómica. El corrimiento químico, es decir, variaciones en las energías de enlaces elementales causadas por diferencias en el potencial químico y polarizabilidad de compuestos, puede usarse para identificar los estados químicos de los materiales.

## Arreglo experimental

En este estudio los espectros de XPS fueron obtenidos usando un (*Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer system*) con un cañón de Al K $\alpha$  de 1486.6 eV y una presión base del orden de  $10^{-11}$  Torr para la primera etapa. La serie de muestras impurificadas con nitrógeno fueron medidas en un equipo XPS SAGE HR100 (SPECS), fuente monocromática de Mg K $\alpha$  1253.6 eV and 250 W. El perfil de profundidad fue llevado a cabo mediante el desgaste superficial con Iones de Ar $^{+}$  a 3 kV. Un modelamiento de picos por medio de un conjunto de líneas de la forma Gaussiana-Lorentziana empleando el software CASA XPS fue empleado para la cuantificación del % atómico relativo de cada compuesto.

### 2.2.6 Propiedades ópticas

Un método directo y simple de explorar el comportamiento de un material ante una interacción con la luz es a través de la medida del espectro de absorción, con el fin de observar características como la energía de la banda prohibida, la cantidad de luz que puede transmitir etc. Las propiedades ópticas de las películas obtenidas en este estudio fueron caracterizadas por medio de medidas de transmitancia óptica, donde un haz de luz incidente que interacciona con el material, puede resultar en luz reflejada, absorbida o transmitida. En este sentido, la cantidad de luz absorbida en el material vendrá dada por la relación entre la cantidad de luz que incide sobre el material y la que es transmitida. Los resultados experimentales están dados por valores de transmitancia (T) o absorbancia (A) que, a la vez, vienen dados por

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log T \quad (2-6)$$

Donde  $I_0$  es la cantidad de luz incidente sobre el material y  $I$  será la cantidad de luz transmitida. Los espectros de transmisión se llevaron a cabo en dos espectrofotómetros (Jasco's V-670 spectrometer y un Lambda PerkinElmer) en un rango de longitudes de onda desde 350 – 2000 nm para el primero y de 400 – 1200 nm para el segundo. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente con luz no polarizada y en incidencia normal a la muestra.

### 3. Influencia del método de depósito vía magnetrón sputtering r.f hacia la obtención de $\text{CuInSe}_2$

En este capítulo se llevará a cabo un análisis detallado en función de los parámetros experimentales que afectan la formación de la película. Aunque los efectos de algunos parámetros de depósito están bien explorados y en buen acuerdo con la literatura, es la forma de depósito en sí la que resalta los resultados aquí obtenidos: se parte inicialmente de dos *targets* (**CuSe e In**), luego la pulverización tiene lugar desde un solo precursor (**CuInSe<sub>2</sub>**). Así, se podrá realizar un estudio comparativo que permita observar la diferencia entre los tipos de depósito usando diferentes blancos y, por lo tanto, vislumbrar la mejor opción con miras a la obtención del material absorbente en una celda solar con base en  $\text{CuInSe}_2$ . Además, este estudio es importante desde el punto de vista tecnológico, debido a que provee información que permitirá la optimización en cuanto a la obtención del  $\text{CuInSe}_2$  hacia la reducción de un paso en el proceso de depósito al igual que procurar la minimización de los costos de procesamiento en celdas solares.

El depósito de  $\text{CuInSe}_2$  por sputtering típicamente requiere de dos etapas en el proceso que incluyen: un tratamiento térmico y una posterior selenización (atmósfera de Selenio  $\text{H}_2\text{Se}$ ). En la primera etapa son empleados diferentes *targets* como Cu-In,  $\text{Cu}_2\text{Se}_3$  e  $\text{In}_2\text{Se}_3$  para ser depositados tanto en forma de multicapa [70] como en una sola capa, sea por medio de la pulverización simultánea o por tiempos esporádicos de depósito de cada uno de los *targets* [71]. En la segunda etapa, los *targets* pulverizados son sometidos a un tratamiento térmico que puede darse en presencia de una atmósfera de Selenio (Post-selenización  $\text{H}_2\text{Se}$ ), es meritorio señalar que en aplicaciones industriales la reducción de pasos y etapas en el proceso son la clave con el fin de reducir costos de manufactura, en este sentido, entre los objetivos de este trabajo está establecer un estudio comparativo en la obtención del ternario  $\text{CuInSe}_2$  reduciendo un paso en el proceso de obtención del absorbente. Fueron obtenidas películas con muy buena cristalinidad y morfología, pero, en composición, muy lejos de la estequiometría deseada (películas deficientes en Cu). A pesar de obtener el ternario tanto en forma de bicapa como por Co-depósito, la presencia de fases secundarias en esta etapa experimental estuvo presente en las películas

obtenidas bajo la influencia de la temperatura del sustrato. Finalmente, a partir de un blanco que contiene  $\text{CuInSe}_2$  en 99.99 % de pureza, pudo ser depositado el material ternario ( $\text{CuInSe}_2$ ) en función de la temperatura del sustrato, obteniendo películas con una calidad estequiométrica ideal.

Con el fin de establecer un protocolo de depósito y una optimización del proceso hacia la formación del absorbente, se investigó sistemáticamente la influencia de los parámetros de pulverización y las consecuencias de sus variaciones sobre el depósito. Debido a ello, este capítulo se ha dividido en tres secciones: en la primera serie de experimentos se establecieron las condiciones ideales de obtención del  $\text{CuSe}$  para su posterior depósito en forma de bicapa con otra capa de  $\text{In}$ , la segunda sección se focaliza en la obtención por Co-depósito teniendo en cuenta la influencia de la temperatura del sustrato usando vidrio y silicio como sustratos receptores de las especies atómicas en cuestión, finalmente, la última sección se enfoca en la preparación de  $\text{CuInSe}_2$  a partir de un solo blanco.

### **3.1 Estudio de la influencia del método de depósito con base en el arreglo vidrio/ $\text{In}$ / $\text{CuSe}$ hacia la formación de $\text{CuInSe}_2$**

Conocer las propiedades cristalinas y morfológicas de cada una de las capas que conformarán la bicapa, es el primer paso a ser considerado en esta sección. Con este fin, diferentes experimentos se realizaron; cabe resaltar aquellos donde la influencia de la temperatura del sustrato y la potencia de los blancos determinan las condiciones de obtención óptimas para películas delgadas semiconductoras con base en  $\text{CuSe}$ .

### 3.1.1 CuSe

Inicialmente, un conjunto de tres películas se prepararon variando la temperatura del substrato ( $T_s$ ) 100 °C, 150 °C y 200 °C, con una potencia sputtering del blanco de CuSe de 15 watts, en una atmosfera de  $Ar^+$  a una presión de  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Los difractogramas XRD de las películas obtenidas son mostrados en la figura 3-1, donde se puede apreciar que las intensidades de cada difractograma han sido normalizadas. Las intensidades relativas determinan el tamaño del cristalito teniendo en cuenta el ancho a media altura de la máxima intensidad (FWHM de su acrónimo en inglés) y el ángulo difractado. Las orientaciones de los planos de las películas depositadas corresponden a una estructura cristalina hexagonal, de acuerdo a la base de datos (JCPDS N° 049-1457) para CuSe. A pesar de una notoria orientación preferencial en la dirección del plano (006) evidente en el difractograma, es necesario hacer los cálculos de coeficientes de texturas, los cuales relacionan las intensidades experimentales obtenidas de los planos reflejados ( $I_{hkl}$ ) con las intensidades de referencia ( $I_{0hkl}$ ) de la base de datos para polvos de la ICCD (centro internacional para datos de difracción) y del número de planos implicados en la orientación ( $N$ ), mediante la siguiente expresión:

$$C.T(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \left( \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)} \quad (3-1)$$

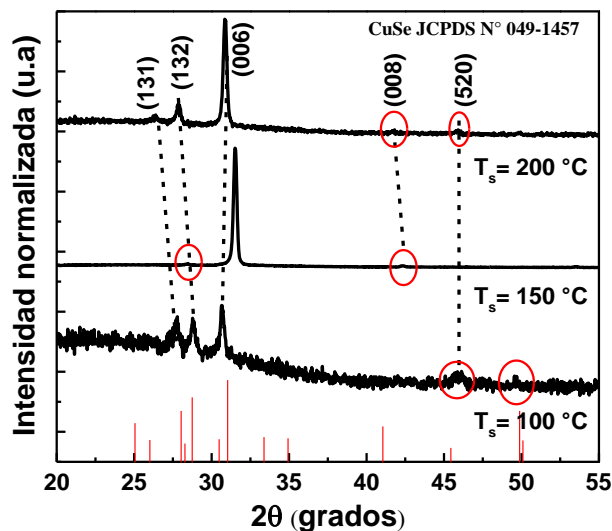


Figura 3-1. Difractogramas de las películas de CuSe pulverizadas variando la temperatura. Las barras rojas corresponden a la base de datos (JCPDS N° 049-1457) para CuSe hexagonal.

Los valores obtenidos de los coeficientes de textura para la película preparada a 100 °C evidencia una orientación preferencial en la dirección del plano (006) con un valor de 1.6, sobre los otros dos planos: (132) de 0.60 y (131) con un valor de 0.8. Para la preparada a 150 °C se obtuvo una orientación preferencial en la dirección del plano (006) con un valor del coeficiente de textura de 2.7. Finalmente para la obtenida a 200 °C la orientación preferencial de los cristales se da igualmente en el plano (006) con un valor de 1.2 sobre los calculados para los planos (132) y (131) de 1.1 y 0.45 respectivamente; todos los valores fueron calculados con base en el difractograma de polvos según la base de datos anteriormente mencionada. Es importante comentar que los corrimientos que se puede apreciar pueden ser debidos a defectos puntuales (dislocaciones) o algún tipo de microestrés incorporado en la formación de la película que bien pueden ser explicados por el desajuste en las configuraciones entre el vidrio amorfo y la película policristalina de CuSe. Lo anterior se corroboró determinando los parámetros de red **a** y **c** asociados a una estructura hexagonal para cada una de las películas depositadas: 100 °C ( $a=14.41\text{Å}$ ;  $c=17.46\text{Å}$ ); 150 °C ( $a=14.03\text{Å}$ ;  $c=17.02\text{Å}$ ); 200 °C ( $a=14.30\text{Å}$ ;  $c=17.34\text{Å}$ ); mostrando un desajuste del 1.2 % para las películas depositadas a 100 y 200 °C con respecto al valor teórico reportado en la base de datos (JCPDS N0 049-1457) para CuSe hexagonal con ( $a=14.218\text{Å}$ ;  $c=17.242\text{Å}$ ), mientras que para la depositada a 150°C fue del 0.5 %. Con el fin de corroborar la obtención de CuSe, los espectros de transmitancia en el UV-Visible permitieron determinar el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$  a partir del coeficiente de absorción multiplicado por la energía de los fotones incidentes en función de la energía de los fotones incidentes, tal como se ha comentado en el capítulo 1 con respecto a semiconductores de banda directa e indirecta. El valor de la energía de la banda prohibida ha sido determinada para ambas películas preparadas a temperaturas de 150°C y de 200 °C y es de 2.02 eV y en buen acuerdo con lo reportado en la literatura (figura 3-2).

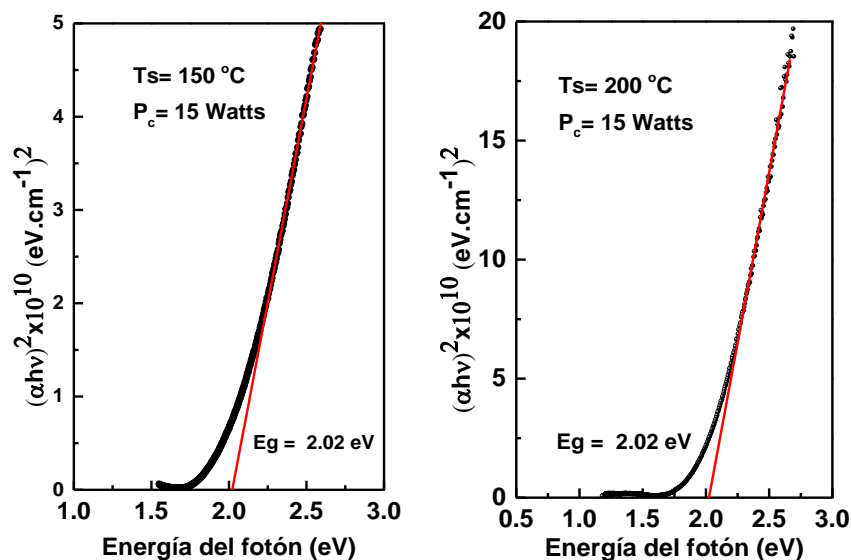


Figura 3-2. Grafica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs energía del fotón para  $T_s = 150\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Hasta ahora, se podría establecer que la temperatura óptima para obtener CuSe sobre vidrio estaría alrededor de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a su alto grado de cristalinidad; sin embargo, con el fin de evaluar la influencia en la obtención de CuSe de la potencia rf empleada, se realizó un experimento adicional donde se varió de 15 Watts a 30 Watts la potencia del blanco de CuSe, a una temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , en atmósfera de  $\text{Ar}^+$  a una presión de  $5.5 \times 10^{-3}$  Torr y un tiempo de depósito de 120 minutos. Los resultados de XRD, SEM y espectros de absorción permitieron realizar una caracterización estructural, óptica y morfológica con el fin de optimizar las condiciones de depósito para su posterior depósito tanto en forma de bicapa como por Co-sputtering. La figura 3-3 muestra el difractograma de las películas de CuSe, donde se evidencia su naturaleza policristalina, y en donde todas las orientaciones cristalográficas de los planos corresponden a una estructura cristalina hexagonal, de acuerdo a la base de datos (JCPDS N0 049-1457) para CuSe. El análisis estructural mediante XRD revela la presencia de cuatro planos predominantes correspondientes a las direcciones [132], [115], [006] y [008] a  $26.91^\circ$ ,  $28.66^\circ$ ,  $30.32^\circ$  y  $41.14^\circ$  respectivamente, para la muestra preparada a una potencia de 15 Watts. Para la muestra depositada a 35 Watts, se observan seis planos, de los cuales dos son de baja intensidad y corresponden a las direcciones cristalográficas [131] y [520] en  $25.56^\circ$  y



44.8°, dando lugar a una mayor policristalinidad a medida que se incrementa la potencia sputtering. El corrimiento observado en la posición de todos los planos se debe posiblemente a microtensiones que dan lugar a defectos lineales como dislocaciones de borde, consecuencia de la diferencia estructural (parámetro de red) entre substrato-película (3%) [72]. El tamaño de cristalito fue estimado usando la relación de Debye-Scherrer teniendo en cuenta el ancho instrumental del equipo. Se obtuvo un valor de 35 nm para la película depositada a 15 Watts y de 30 nm para la película obtenida a 35 Watts, donde se puede ver una disminución del tamaño del cristalito por efecto del incremento de la potencia sputtering.

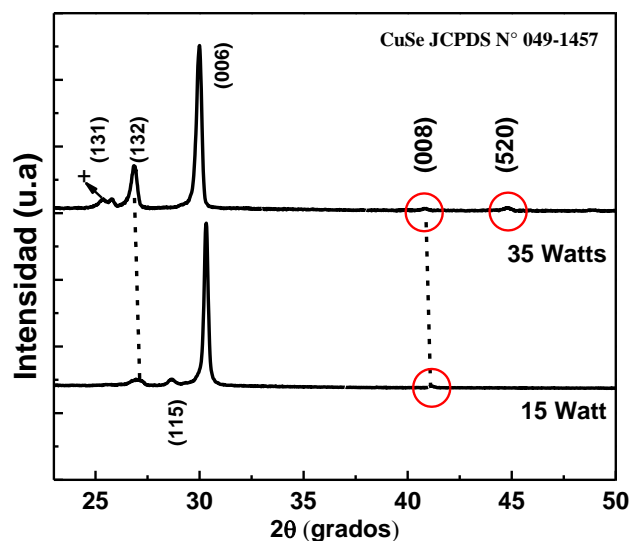


Figura 3-3. Difractogramas de las películas de CuSe preparadas variando la potencia.

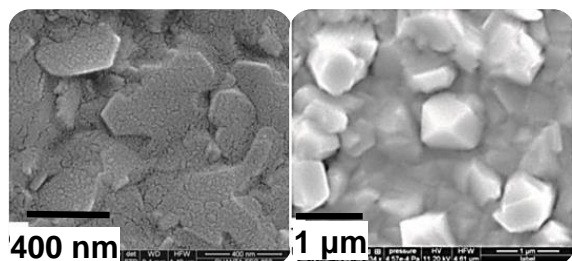


Figura 3-4. Micrografías SEM para las muestras M1 (15 watts) y M2 (35 watts) de CuSe a diferentes magnificaciones.

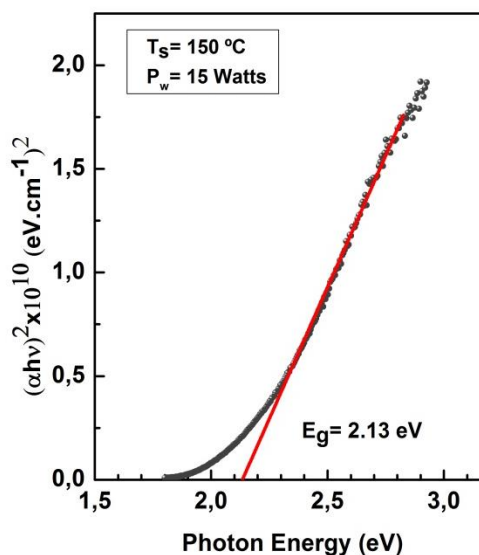


Figura 3-5. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs Energía del fotón para CuSe depositada a 15 Watts.

La morfología de las películas fue analizada mediante SEM y sus micrografías se muestran en la figura 3-4. Las imágenes fueron tomadas sobre la superficie de las películas para las muestras depositadas a 15 y 35 watts. Se puede observar claramente la presencia de cristales con diferentes formas y geometrías, siendo más visibles pentágonos y hexágonos laminares. Los hexágonos poseen tamaños de 400 nm para los cristales más grandes, distribuidos homogéneamente sobre la superficie. Para la muestra crecida a 35 watts, las imágenes revelan la formación de cristales piramidales, con tamaños promedios entre 500 nm y 1 micra, evidenciando un claro aumento en el tamaño de los granos con la potencia sputtering. Con el fin de corroborar el comportamiento óptico en función de la potencia de crecimiento de las películas de CuSe, los espectros de transmitancia en el UV-Visible permitieron determinar el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$ . En este caso, para la película preparada a 15 Watts el valor de  $E_g$  es de 2.13 eV y, en buen acuerdo con lo reportado en la literatura [56,72] (figura 3-5). Por otro lado, las condiciones de preparación de la capa de **In**, necesaria para formar la bicapa propuesta, ha sido ampliamente explorada en trabajos realizados por el grupo, lo cual permitió conocer de antemano las condiciones de crecimiento.

### 3.1.2 Obtención de la bicapa (vidrio/In/CuSe)

Como se mencionó anteriormente, la primera estrategia para la obtención de  $\text{CuInSe}_2$  consiste en la preparación de una película delgada formada por una bicapa con base en el arreglo vidrio/In/CuSe, donde las dos capas son depositadas bajo las condiciones mostradas en la tabla 3-1. La finalidad de esta configuración está basada en la obtención del ternario sin someterse a un tratamiento térmico en atmósfera de selenio (evitado por su toxicidad en forma de gas). Más bien, se empleó una atmósfera de  $\text{Ar}^+$ , ya que una re-evaporación producida por efecto de la temperatura en presencia del gas, pueda dar un reordenamiento de las especies atómicas y una posible formación de  $\text{CuInSe}_2$ . En este sentido, para corroborar esta hipótesis, se realizó un análisis experimental a través de medidas de rayos-x, espectroscopia Raman, transmitancia en el Uv-Visible y microscopía electrónica de barrido (SEM).

<i>Parámetro Experimental</i>	<i>In</i>	<i>CuSe</i>
Potencia [Watts]	10	20
Temperatura del sustrato [°C]	300	150
Tiempo de depósito [min]	30	15
Presión [Torr]	$5 \cdot 10^{-3}$	

Tabla 3-1. Condiciones de preparación de la bi-capa Vidrio/In/CuSe preparada por magnetron sputtering.

El experimento es llevado a cabo obteniendo inicialmente el depósito de *In* sobre Vidrio. Luego se deposita la capa de CuSe a una temperatura de 150°C, formando el arreglo Vidrio/In/CuSe (M1). Posterior al depósito, se realizó un tratamiento térmico a 500 °C durante 30 minutos en presencia de  $\text{Ar}^+$  como atmósfera a presiones del orden de  $10^{-2}$  Torr muestra (M2) y  $10^{-3}$  Torr muestra (M3).

## Rayos-X –Bicapa de CuSe/In/Vidrio

Los difractogramas de la película M1 (sin tratamiento térmico) y los de M2 - M3 sometidas al tratamiento térmico en atmósfera de  $\text{Ar}^+$  bajo las presiones indicadas anteriormente se muestran en la figura 3-6. Varias reflexiones pueden verse en los difractogramas donde no sólo se aprecia una reflexión asociada a  $\text{CuInSe}_2$ , sino, también, algunas reflexiones de fases adicionales presentes que corresponden a los compuestos  $\text{In}_4\text{Se}_3$  y  $\text{CuSe}$ , respectivamente. La fase identificada para el  $\text{CuInSe}_2$  corresponde a una estructura tetragonal y según la base de datos corresponde a JCPDS 089-5649. Las otras fases presentes corresponden a una estructura hexagonal para el caso de  $\text{CuSe}$  (JCPDS 059-1457) y a una estructura ortorrómbica para el  $\text{In}_4\text{Se}_3$  que corresponde según la base de datos a JCPDS 051-0808.

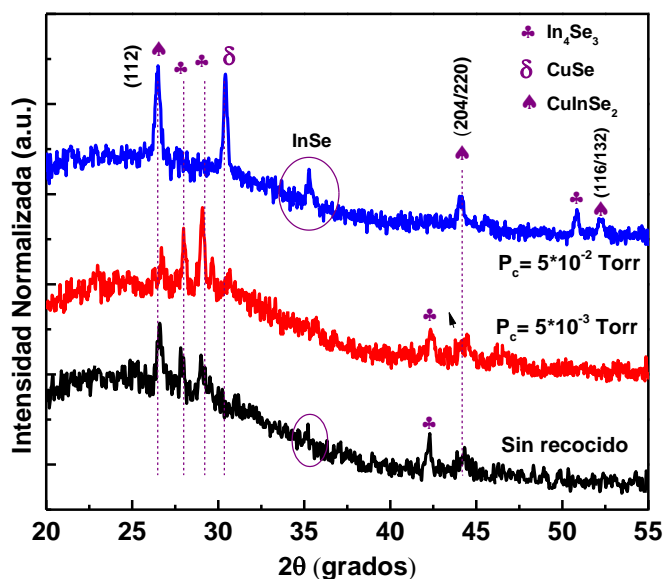


Figura 3-6. Difractograma de la bicapa vidrio/In/CuSe sometida a un tratamiento térmico.

Los difractogramas permiten distinguir unos máximos de intensidad relativamente débiles y con un alto grado de textura (orientación aleatoria). A pesar de ello, es meritorio mencionar la presencia de  $\text{CuInSe}_2$  tetragonal con los planos (112), (204/220) y (116/132) que en  $2\theta$  corresponden a  $26.68^\circ$ ,  $44.20^\circ$  y  $52.95^\circ$ , lo cual demuestra la migración de átomos de In en la estructura del CuSe para la formación del ternario. Sin

embargo, la formación de  $\text{In}_4\text{Se}_3$  y de  $\text{CuSe}$  sugiere la necesidad de un tratamiento térmico posterior para la recristalización y re-evaporación de la película, con el fin de evitar la presencia de dichas fases. Algunos autores [71] han sugerido tal proceso de formación, pero en presencia de gas  $\text{H}_2\text{Se}$ . En este sentido, el experimento se ha diseñado (tratamiento térmico en presencia de  $\text{Ar}^+$ ) como una alternativa hacia la obtención del semiconductor ternario teniendo en cuenta una posible re-vaporación de las diferentes fases presentes en la película. Así, los difractogramas muestran que las fases identificadas no presentan ningún cambio perceptible debido al efecto del tratamiento térmico en presencia de  $\text{Ar}^+$ . Sin embargo, un efecto apreciable es notorio en la ausencia de la fase de  $\text{In}_4\text{Se}_3$  a medida que más átomos de  $\text{Ar}$  interactúan con la película (presión del orden de  $10^{-2}$  Torr). Caso contrario el de las otras fases, donde se observa un realzamiento en los máximos de intensidad que favorecen el crecimiento de los cristales en las orientaciones correspondientes.

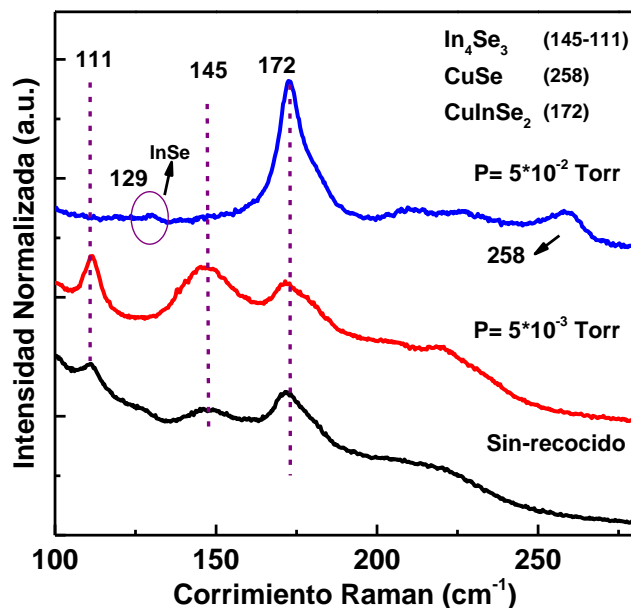


Figura 3-7. Espectros Raman de la bicapa In/CuSe. La línea laser utilizada es de 632 nm.

En los espectros Raman (figura 3-7) claramente se notan la presencia de varios picos asociados a las fases ya mencionadas en los difractogramas. Para la muestra M1 (sin tratamiento térmico) tres picos en 111, 145 y 172  $\text{cm}^{-1}$  están presentes y corresponden a

los modos vibracionales de  $\text{In}_4\text{Se}_3$  [73] y  $\text{CuInSe}_2$  [74]. Para la muestra tratada térmicamente en presencia de  $\text{Ar}^+$  y a una presión de  $10^{-3}$  torr se observa una disminución en la intensidad integrada de la señal Raman, lo cual es un indicativo de un desorden estructural con frecuencias de vibración alrededor de  $111.45$  y  $172\text{ cm}^{-1}$ . Para la otra muestra tratada térmicamente a una presión del orden de  $10^{-2}$  torr, se observa una señal Raman centrada en  $172\text{ cm}^{-1}$ , con una intensidad integrada mayor con relación a las intensidades de  $\text{CuSe}$  e  $\text{In}_4\text{Se}_3$  alrededor de  $129$  y  $258\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es un indicativo de un mayor orden estructural. Las frecuencias de  $\text{CuSe}$  e  $\text{In}_4\text{Se}_3$  muestran un comportamiento de dos modos, en la cual los átomos de  $\text{In}$  reemplazan los átomos de  $\text{Se}$ , posiblemente de manera sustitucional favoreciendo la formación del ternario.

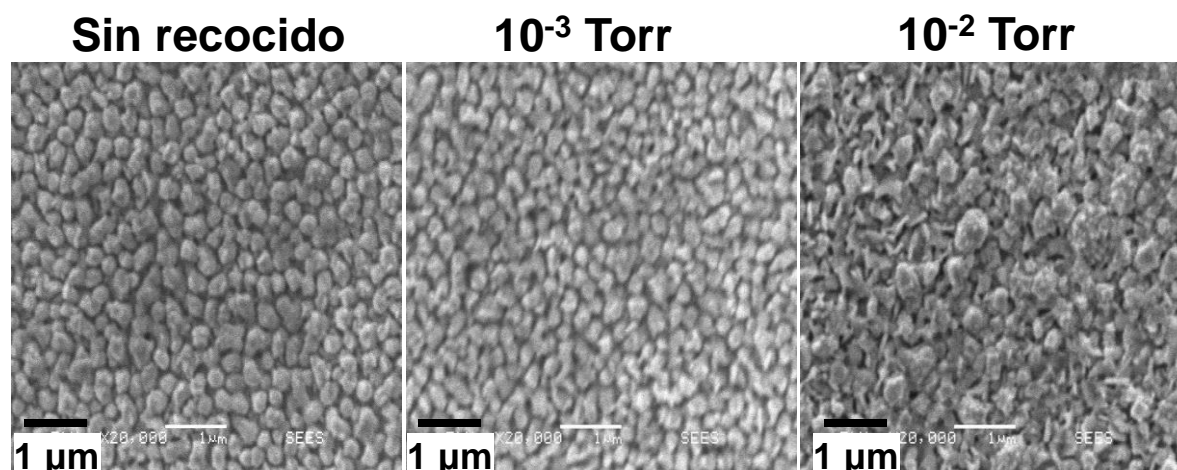


Figura 3-8. Micrografías SEM de la bicapa  $\text{In/CuSe}$ .

La morfología de la superficie fue estudiada por medio de micrografías SEM (figura 3-8). Ningún cambio visible tiene lugar entre la película sin tratamiento térmico y la de  $10^{-3}$  Torr, debido a que la forma granular y compacta a través de toda el área analizada son muy similares. Por otro lado, la muestra sometida a un tratamiento térmico en presencia de gas  $\text{Ar}^+$  bajo una presión de  $10^{-2}$  Torr, muestra quizás un ligero cambio apreciable en la forma de los granos.

En este orden de ideas, se puede afirmar -desde las evidencias experimentales- que el tratamiento térmico llevado a cabo durante 30 minutos a  $500\text{ °C}$  en presencia de una atmósfera controlada de gas  $\text{Ar}^+$ , genera pocos cambios estructurales y morfológicos entre la película no tratada térmicamente y la sometida a una presión de  $10^{-3}$  torr. Por

otro lado, la presencia de una presión de  $10^{-2}$  torr favorece la formación de CuSe y de  $\text{CuInSe}_2$ , lo cual tiene lugar bajo mayor presencia de átomos de  $\text{Ar}^+$ . Es importante señalar que la difusión de átomos de *In* en la película de CuSe o viceversa, favorece tanto la formación de compuestos binarios como  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , CuSe y la del ternario  $\text{CuInSe}_2$ . Así, la formación de fases secundarias en el absorbente de una celda solar entra en detrimento de la eficiencia pues podría ser generador de centros de recombinación no deseados.

### 3.2 Estudio de la influencia en la formación de $\text{CuInSe}_2$ a partir del Co-sputtering de los blancos de CuSe e In

En la sección previa se estudió la forma de depósito mediante el arreglo experimental a través de la pulverización capa a capa del blanco que contiene *In* sobre vidrio y, posteriormente, con el blanco que contiene *CuSe* sobre la capa de *In* hasta formarse el arreglo vidrio/*In*/*CuSe*. Allí se analizó una posible ruta hacia la obtención de  $\text{CuInSe}_2$ . Sin embargo, dicho arreglo experimental conllevó a la presencia de múltiples fases y, por tanto, a propiedades no adecuadas con miras a su implementación en una celda solar. Continuando con el desarrollo del estudio planteado en este trabajo, la otra estrategia consiste en la pulverización simultánea de las especies atómicas que componen los blancos de CuSe e In mediante Co-Sputtering rf, con el fin de determinar las condiciones de depósito apropiadas hacia la obtención del semiconductor ternario. Se analiza, por tanto, el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades ópticas y estructurales de las películas depositadas mediante Co-Sputtering rf sobre sustratos de vidrio y *Si* cristalino orientado en la dirección del plano [100]. Además, se estudiará la influencia del sustrato en la formación de fases secundarias. Algunos de los instrumentos empleados -ya descritos en el capítulo 2- para medir las propiedades morfológicas de composición de estructura y el comportamiento óptica de las películas obtenidas, fueron realizados mediante SEM, EDX, XRD, XPS, espectroscopia Raman y absorción en el rango Uv-Visible e infrarrojo cercano.

La potencia usada durante el depósito de las muestras fue de 30 Watts para el blanco de CuSe y 15 Watts para el blanco de In respectivamente. Las películas fueron depositadas en una atmósfera de  $\text{Ar}^+$  con una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  Torr durante 60 minutos, variando la temperatura del sustrato: 550°C, 600 °C y 650 °C. Las películas se etiquetaron como V1, V2 y V3 para cuando se depositaron sobre vidrio y S1, S2, S3 para las depositadas sobre  $\text{Si}_{(100)}$ . El espesor de las películas se obtuvo por medio de medidas de perfilometría y cuyos valores son de 520 nm (V1), 480 nm (V2) y 520 nm (V3). Para las películas obtenidas sobre sustratos de  $\text{Si}_{(100)}$  no se realizaron medidas del espesor.



### 3.2.1 Co-sputtering de CuSe e In sobre substrato de vidrio

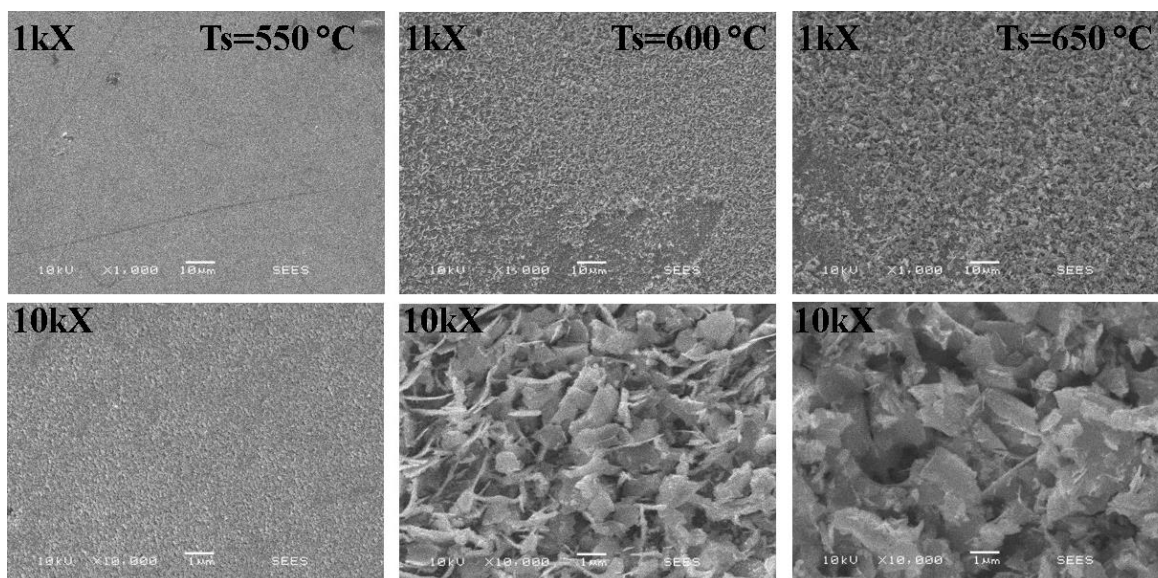


Figura 3-9. Micrografías SEM de las películas depositadas variando  $T_s$ .

Temperatura (°C)	Cu (at. %)	In (at. %)	Se (at. %)
550°C	9.8	30.9	59.1
600°C	11.8	29.3	58.3
650°C	6.8	39.4	53.7

Tabla 3-2. Composición atómica relativa del Co-depósito entre CuSe e In variando  $T_s$ .

La figura 3-9 muestra la morfología de las películas en función de la temperatura del substrato a través de micrografías SEM tomadas sobre la superficie en un área aproximada de  $10 \mu\text{m}^2$ . Una clara evidencia del efecto de la temperatura de deposición sobre la morfología puede observarse. La muestra crecida a  $550^\circ\text{C}$  es bastante densa con una superficie uniforme y compacta, mientras que las películas obtenidas a  $600^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$  muestran una morfología laminar con diferentes formas y tamaños. Por otro lado,

se obtuvo la composición química de las películas mediante medidas por EDX y sus resultados se muestran en la tabla 3-2. Estos resultados revelan que las muestras son pobres en contenido de *Cu* y ricas en átomos de *In*, lo cual es un indicador de la influencia de la temperatura del sustrato con la composición, evidenciando la posible presencia de más de una fase adicional respecto a la fase del  $\text{CuInSe}_2$ . Con el fin de explorar las fases presentes en las películas depositadas, se realizaron medidas de XRD en función de la temperatura (550 °C, 600 °C, y 650 °C), cuyos resultados se muestran en la figura 3-10a. Se observa que las películas son policristalinas con tres planos bien definidos y orientados en  $2\theta = 26.63^\circ$  - plano (112),  $44.20^\circ$  - plano (204/220) y  $52.35^\circ$  - plano (116/132). Estas reflexiones corresponden a  $\text{CuInSe}_2$  con estructura tetragonal y tipo calcopirita, de acuerdo a la tarjeta de la base de datos JCPDS No 089-5649.

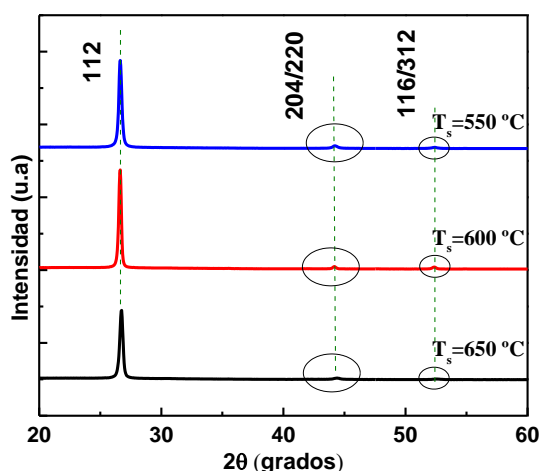


Figura 3-10a. Rayos X de  $\text{CuInSe}_2$  variando la temperatura de depósito  $T_s$ .

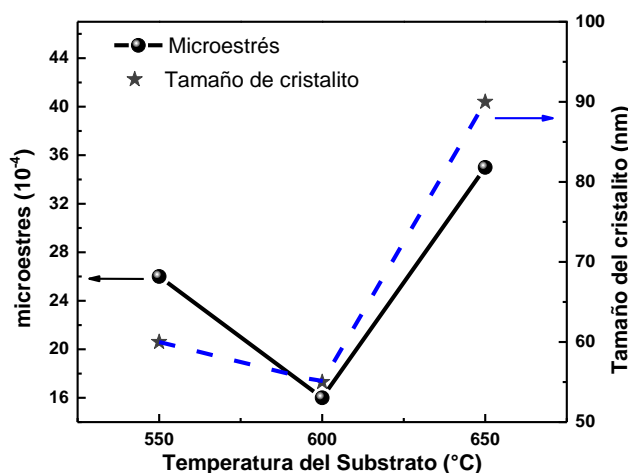


Figura 3-10b. Microestrés y tamaño del cristalito en función de la temperatura.

Los difractogramas de rayos-x se determinó el micro-estrés y tamaño de los cristalitos en las películas pulverizadas por medio del método Williamson- Hall:

$$\text{FWHM} \times \cos\theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4 \epsilon \sin\theta \quad (3-2)$$

donde  $k$  es un factor geométrico  $\sim 0.9$  para una forma esférica,  $\lambda$  (1.54059 Å) es la longitud de onda de la radiación  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $D$  es el tamaño del cristalito, FWHM es el ancho a media altura de la intensidad,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\varepsilon$  es el micro-estrés.

En este método el micro-estrés se asume uniforme a través de todas las direcciones cristalográficas y se determina graficando  $\text{FWHM} \times \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ . La pendiente del ajuste lineal da lugar al valor del micro-estrés, el cual se muestra en la figura 3-10b en función de la temperatura del sustrato, mientras que el tamaño del cristalito  $D$  es determinado desde el intercepto con el eje-y [75] (ver anexo 1). El valor promedio del tamaño del cristalito ( $D$ ) fue de 60 nm ( $T_s = 550^\circ\text{C}$ ), 55 nm ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ) y 90 nm ( $T_s = 650^\circ\text{C}$ ) teniendo en cuenta todas las orientaciones de la estructura tetragonal de  $\text{CuInSe}_2$ .

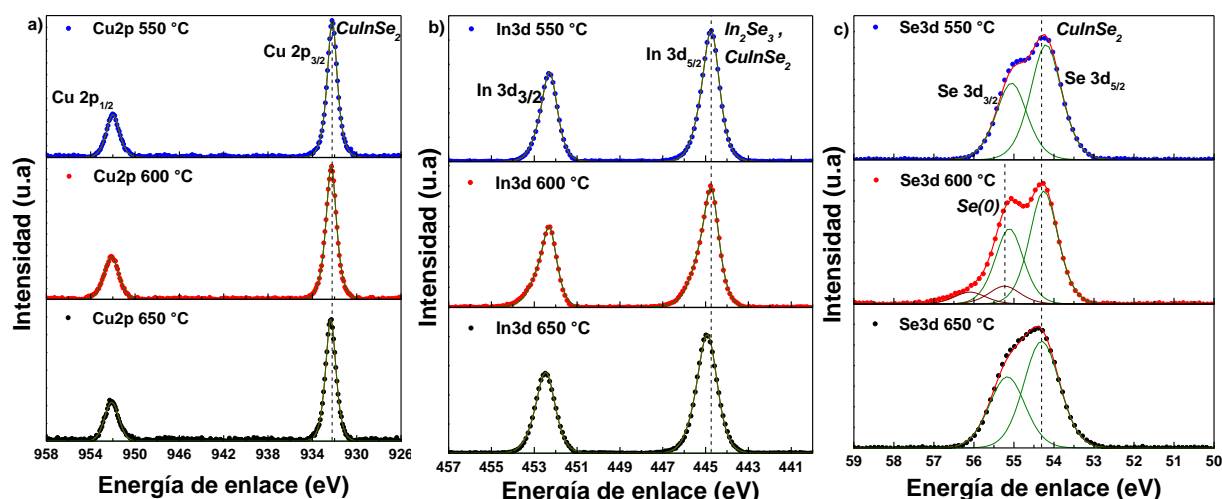


Figura 3-11. Espectros XPS de las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio variando  $T_s$ .

Los resultados de las medidas de XPS están representados en la figura 3-11 y muestran la presencia de  $\text{CuInSe}_2$ , además de una fase asociada a  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . La figura 3-11a muestra el espectro del Cu 2p de todas las muestras con un ajuste Gaussiano-Lorentziano. El pico asociado a  $\text{Cu}2p_{3/2}$  está localizado alrededor de 932.2 eV el cual corresponde a la energía del enlace del  $\text{CuInSe}_2$  [76]. La figura 3-11b muestra el espectro del In 3d cuyo ajuste se hizo utilizando una función asimétrica. La posición del pico asociado al  $\text{In } 3d_{5/2}$  está localizado alrededor de 44.7 eV para las películas depositadas a 550 °C y 600 °C y

de un valor de 444.9 eV para la muestras obtenida a 650 °C y en ambos casos pueden estar atribuidas tanto a  $\text{CuInSe}_2$  como a  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [77]. Finalmente, el ajuste Gaussiano-Lorentziano de los espectros de Se 3d (Fig. 3-11c) de todas las películas muestran que el pico del Se  $3d_{5/2}$  está localizado alrededor de 54.3 eV. Esta energía de enlace es atribuida nuevamente a  $\text{CuInSe}_2$  [76] confirmando la presencia del ternario. Es meritorio resaltar que todas las energías de enlace asociadas a los elementos presentes en las películas depositadas variando la temperatura del substrato son consistentes con los valores reportados en la literatura [78]. La película depositada a 650 °C muestra un componente adicional con el pico del Se  $3d_{3/2}$  alrededor de 55.3 eV que puede ser atribuido a enlaces Se-Se presente. Contenidos menores de oxígeno y carbono fueron encontrados en la superficie de las películas (figura 3-12) y pueden estar asociados por la presencia de carbono adventicio típicamente inherente en la superficie de películas delgadas una vez expuestas a la atmosfera. Además, la composición química (en % at.) de las películas se muestra en la tabla 3-3. Claramente puede apreciarse que los valores de la composición de las películas depositadas tienen una aproximada similitud con la composición obtenida por EDS (tabla 3-3).

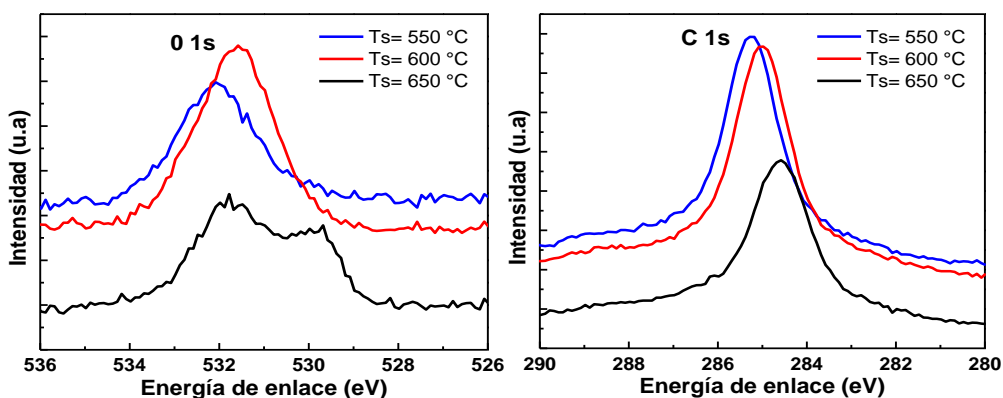


Figura 3-12. Espectros XPS de los estados O1s y C1s sobre la superficie de las muestras.

Temperatura	Cu (at. %)	In (at. %)	Se (at. %)
550 °C	8.4	36.7	54.9
600 °C	11.1	33.2	55.7
650 °C	5.7	44.0	50.3

Tabla 3-3. Composición atómica relativa del Co-sputtering entre CuSe e In variando  $T_s$  obtenida por XPS.

Las películas también fueron estudiadas por medio de espectroscopia Raman. El análisis de los modos vibracionales en los espectros suministra información adicional, considerando la composición del material en términos de la conformación de compuestos ternarios [78]. Así, en este estudio se han obtenido los espectros asociados a las películas depositadas y se muestran en la figura 3-13. En este espectro el modo vibracional principal  $A_1$  localizado en  $174\text{ cm}^{-1}$  para  $T_s = 650\text{ °C}$ ,  $170\text{ cm}^{-1}$  para  $T_s = 600\text{ °C}$  y de  $171\text{ cm}^{-1}$  para  $550\text{ °C}$ , está asociado con el  $\text{CuInSe}_2$  [74]. La frecuencia alrededor de  $128\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{In}_2\text{Se}_3$  de acuerdo a resultados reportados en la literatura [79,80]. Adicionalmente, la presencia de un pico alrededor de  $150\text{ cm}^{-1}$  para la película depositada a  $650\text{ °C}$  es evidente y está asociado a  $\text{In}_2\text{Se}_3$  cristalino [81], confirmando la presencia de este compuesto como fase secundaria y concuerda con los resultados obtenidos por medias de XPS y EDS.

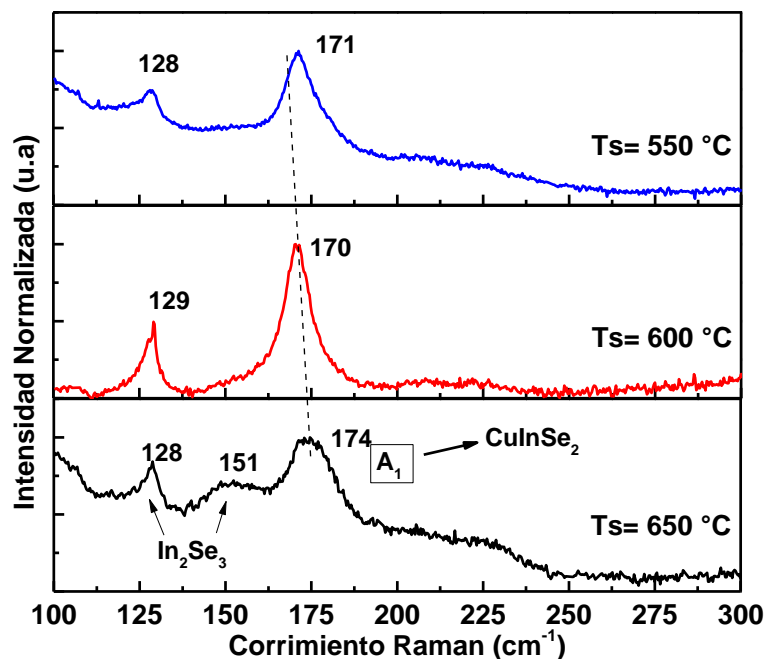


Figura 3-13. Espectros Raman de las películas pulverizadas sobre vidrio variando  $T_s$ .

El valor del ancho a media altura (FWHM) para  $T_s = 550\text{ °C}$  y  $T_s = 600\text{ °C}$  es casi constante (9.5), pero para la muestra crecida a  $T_s = 650\text{ °C}$  el ancho es casi el doble (18.6), mostrando un deterioro estructural a medida que la temperatura incrementa. En efecto, la presencia de señales asociadas a  $\text{In}_2\text{Se}_3$  puede llevar a la inclusión de defectos

en la red cristalina y afectar la calidad estructural de  $\text{CuInSe}_2$ . Estos resultados indican que a elevadas temperatura del sustrato, la cristalinidad de las películas de  $\text{CuInSe}_2$  se reduce debido a la posible presencia de fases secundarias en base a  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Con el fin de analizar las propiedades ópticas de las películas depositadas, se realizaron medidas de transmitancia en el rango Uv-Visible-infrarrojo cercano. Estas medidas permiten determinar la energía de la banda prohibida  $E_g$  desde el cuadrado del producto del coeficiente de absorción y la energía de los fotones incidentes, como función de la energía, tal como se muestra en la figura 3-14. Para la región de alta absorción, la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  como función de la energía de los fotones ( $h\nu$ ) y extrapolando la región lineal de esta curva  $(\alpha h\nu)^2=0$  se obtienen el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$  para cada película.

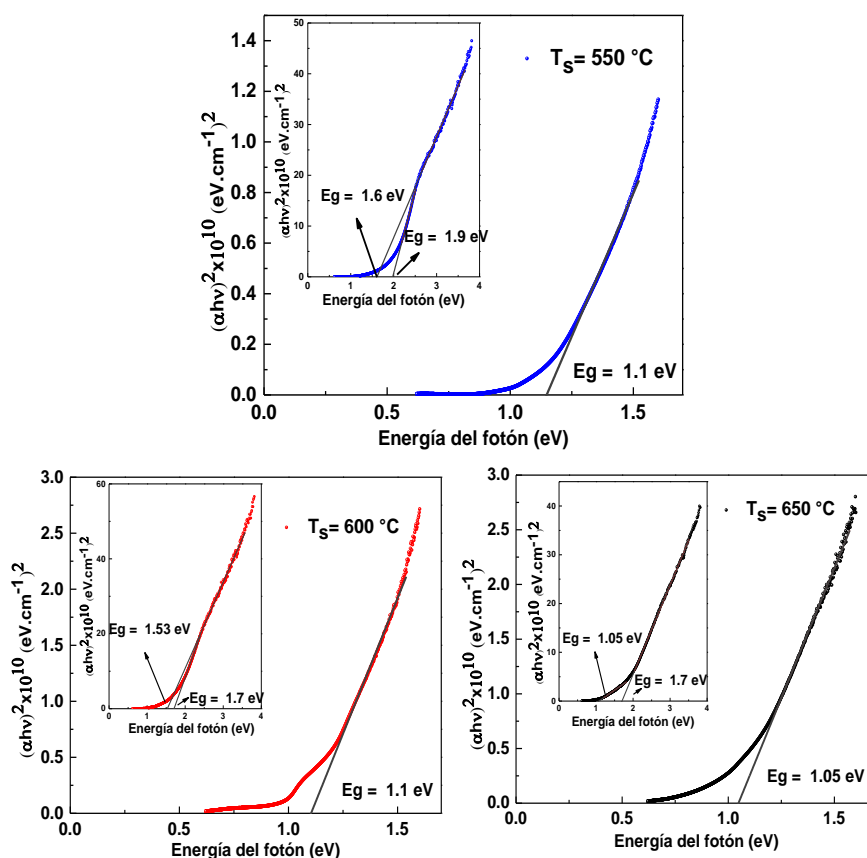


Figura 3-14. Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para las muestras Co-depositadas a  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ .

Estas medidas ópticas muestran la presencia de dos transiciones directas que demuestran la existencia, al menos, de dos capas presentes en las películas. En todas las películas depositadas se observa la presencia de  $\text{CuInSe}_2$  puro con una energía de la banda prohibida entre 1.05 y 1.1 eV, en concordancia con los reportados en la literatura [38] para CIS. Sin embargo, también se observa la presencia de una capa adicional formada, posiblemente, por la mezcla homogénea de  $\text{CuInSe}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3$ . Se llega a esta conclusión teniendo en cuenta los resultados obtenidos desde las medidas Raman ya discutidas líneas atrás, las cuales han demostrado la presencia de las fases asociadas a  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Para las películas crecidas a bajas temperaturas (550 °C y 600 °C) dos capas adicionales con diferentes mezclas homogéneas están presentes. Una energía del ancho de la banda prohibida puede ser estimado para estas mezclas homogéneas con valores de alrededor de 1.6 y 1.9 eV para la película depositada a la más baja temperatura (550 °C), mientras que una energía del banda prohibida alrededor de 1.5 y 1.7 eV para las muestra pulverizada a 600 °C. Para la películas depositada a 650 °C se puede apreciar una solar capa de  $\text{CuInSe}_2$  y solamente una capa adicional de la mezcla homogénea de  $\text{CuInSe}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3$ . La energía estimada de la banda prohibida en esta capa está alrededor de 1.7eV. Estos resultados muestran que las películas crecidas mediante Co-sputtering son formadas por multicapas con diferentes mezclas de  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , el cual tiene una energía de banda prohibida alrededor de 2.1 eV [79]. En este sentido, se podría afirmar que a altas temperaturas de depósito tiene lugar la formación de dos capas en lugar de tres capas -como es el caso del depósito a temperaturas bajas-, sino, también, un deterioro en la cristalinidad del material obtenido, tal cual como se ha explicado a lo largo de esta sección en el presente estudio al pulverizar el material bajo el método expuesto.

En conclusión, al pulverizar las especies atómicas mediante el arreglo propuesto y con las temperaturas empleadas, posiblemente puede tener lugar la formación de películas en forma de multicapas con diferentes composiciones. Una de las capas es de naturaleza policristalina  $\text{CuInSe}_2$ , con una energía de la banda prohibida alrededor de 1.05 – 1.0 eV, mientras que las otras capas son formadas por mezclas homogéneas de  $\text{CuInSe}_2 + \text{In}_2\text{Se}_3$  con energías muy grandes que van a depender de la porción de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  en la mezcla. Los resultados aquí mostrados son consistentes con las medidas realizadas por las técnicas de caracterización Raman, XPS y XRD.

### 3.2.2 Co-sputtering de CuSe e In sobre sustrato de Silicio<sub>(100)</sub>

Los materiales con una naturaleza policristalina típicamente exhiben una fuerte textura cristalográfica, es decir, una orientación cristalina bien definida a lo largo de una dirección preferencial. Una consecuencia de esta característica radica en la fuerte dependencia de las propiedades del material con su microestructura (morfología de los cristales, tamaño del cristalito), de tal manera que un control de ésta y la textura, serán una de las características a tener en cuenta con miras a potencializar la aplicación del material con el fin de lograr su integración en un dispositivo fotovoltaico. Es importante comentar que el espacio disponible para el crecimiento de materiales policristalinos está determinado en parte por el entorno de crecimiento de los cristalitos y la geometría del sustrato [82]. En este sentido, podría decirse que los policristales que crecen sobre sustratos amorfos (caso del vidrio) o cristalinos ( $\text{Si}_{(100)}$ ) dependerán en gran medida de la topografía del sustrato, donde la microestructura y la textura evolucionarán de forma diferente, dando lugar a la importancia del estudio comparativo que podría evidenciar relativas diferencias con el fin de optimizar el proceso de depósito con miras a su integración en dispositivos electrónicos. Sumados a los anteriores motivos por los cuales se han usado como sustratos al vidrio y al  $\text{Si}_{(100)}$  está su bajo costo, su fácil limpieza y el alto grado de adhesión del material. Es de destacar que entre las desventajas tenemos el desacoplamiento entre los parámetros de red en el caso de crecer sobre Silicio y en el caso del vidrio, que es amorfo, implica una baja calidad cristalina debido a efectos de tensiones y esfuerzos entre el vidrio y la película depositada.

La figura 3-15a muestra los patrones de difracción de las películas depositadas sobre sustratos de Silicio obtenidas al variar la temperatura del sustrato en 550 °C, 600 °C, y 650 °C. Se puede observar que las películas son policristalinas con al menos cinco reflexiones apreciables de las cuales cuatro son altamente intensas y difractadas en los planos orientados en  $2\theta = 26.64^\circ$  - plano (112),  $35.55^\circ$  - plano (211),  $44.25^\circ$  - plano (204/220) y  $52.40^\circ$  - plano (116/132), mientras que un plano con muy poca intensidad se logran ver en  $2\theta = 33.05^\circ$  y que pertenece a  $\text{SiO}_2$ . Estas reflexiones corresponden a



$\text{CuInSe}_2$  con estructura tetragonal y tipo calcopirita, de acuerdo con la tarjeta de la base de datos JCPDS No 089-5649.

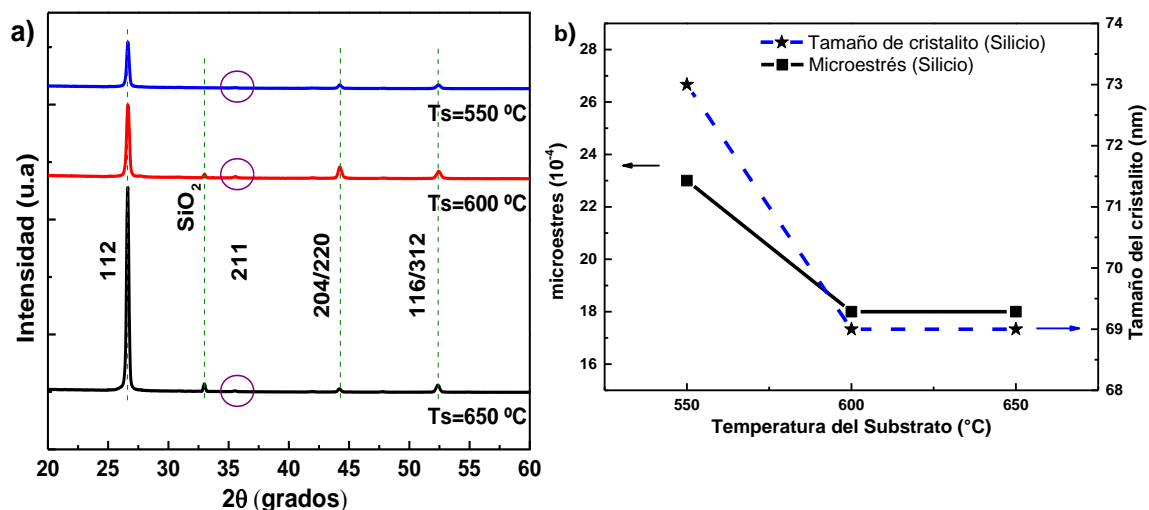


Figura 3-15. a) XRD del Co-sputtering sobre silicio. b) Tamaño del cristal y microestrés en función de  $T_s$ .

Igual que para el caso del depósito sobre vidrio se determinó tanto el microestrés como el tamaño de los cristalitos por el método Williamson- Hall, donde nuevamente se asume que el microestrés es uniforme en todas las direcciones cristalográficas y fue determinado al graficar  $\text{FWHM} \times \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ . La pendiente del ajuste lineal da lugar al valor del microestrés, el cual es graficado y mostrado en la figura 3-15b en función de la temperatura del sustrato, mientras que el tamaño del cristalito  $D$  es determinado desde el intercepto con el eje-y [75]. El valor promedio del tamaño del cristalito fue de 73 nm ( $T_s = 550^\circ\text{C}$ ), 69 nm ( $T_s = 600^\circ\text{C}$ ) y 69 nm ( $T_s = 650^\circ\text{C}$ ) teniendo en cuenta todas las orientaciones cristalinas del  $\text{CuInSe}_2$ . Adicionalmente, una posible explicación para el comportamiento de la variación en la intensidad del plano (112) en las películas depositadas sobre Si, puede darse desde la intensidad integrada y, posiblemente, se deba a tres efectos particulares: el primero, por un aumento en el espesor de la película, que no es el caso expuesto aquí ya que los espesores están en un mismo rango

alrededor de 500 nm; el segundo caso puede ser debido a la existencia de otras fases presentes y aglomeradas en la película que pueden llegar a ser amorfas o con muy poca intensidad, además de no ser visibles por medio de XRD, pero si por otras técnicas más sensibles en cuanto a composición de las películas depositadas y el tercer caso podría darse por la ganancia de dominios (112) orientados en la misma dirección dando lugar a una mayor textura en la porción del material analizada [83]. En este sentido, se podría decir que a partir de los resultados XRD se demuestra la formación de  $\text{CuInSe}_2$  con estructura tetragonal variando las temperaturas empleadas durante el depósito.

Las medidas experimentales por espectroscopia Raman son mostradas en la figura 3-16. Para este caso en particular, se puede apreciar la existencia del modo vibracional principal  $A_1$  asociado a una frecuencia Raman de  $172 \text{ cm}^{-1}$  para las películas pulverizadas a  $550^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$  más dos modos E y  $B_2$  en  $211 \text{ cm}^{-1}$  y  $226 \text{ cm}^{-1}$  presentes en todas películas depositadas.

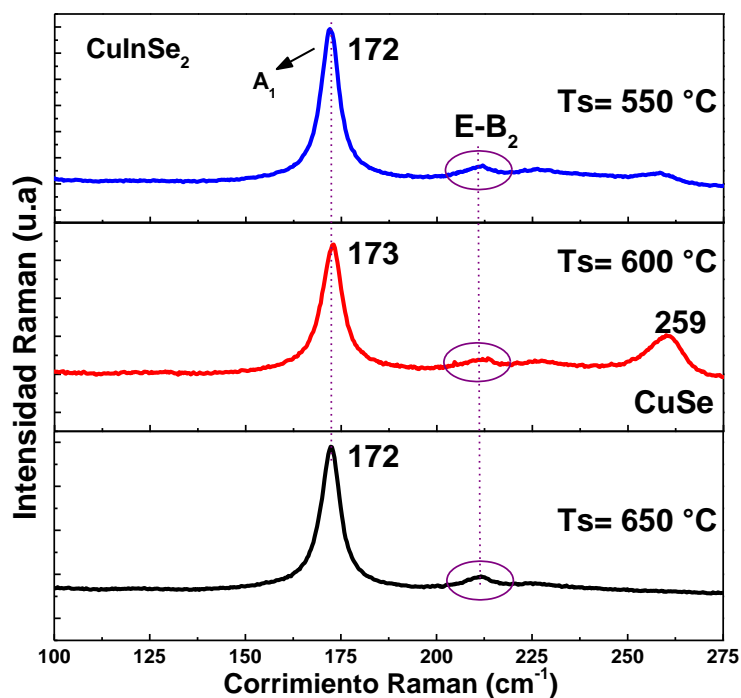


Figura 3-16. Espectros Raman obtenidos sobre las muestras depositadas sobre Si.

Es necesario agregar que las reglas de selección para identificar los modos vibracionales ópticos activos y calculados para la zona central  $\Gamma$  de una estructura tipo calcopirita como el  $\text{CuInSe}_2$  han sido muy investigadas y expresadas como [84]:

$$1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2 + 7E \quad (3-3)$$

Los modos anteriormente representados se clasifican en 3 modos acústicos ( $B_2 + E$ ) y 21 modos ópticos. Es de destacar que el modo vibracional E está doblemente degenerado y que, a excepción de los dos modos inactivos  $2A_2$ , existen 22 modos activos Raman que incluyen también al modo E:

$$1A_1 + 3B_1 + 1B_2(\text{LO}) + 3B_2(\text{TO}) + 6E(\text{LO}) + 6E(\text{TO}) \quad (3-4)$$

En este sentido, y de acuerdo con muchos resultados reportados para el  $\text{CuInSe}_2$  [85, 86], el modo Raman más intenso es el  $A_1$  y está asociado a una frecuencia de  $174 \text{ cm}^{-1}$  (cristal). Existen diferentes valores reportados en la literatura los cuales varían según el método de depósito alrededor de este valor [87]. Lo que sí se sabe es que este modo corresponde al movimiento del anión de Se con respecto a los cationes en reposo. Teniendo en cuenta el modelo de fuerza de Neuman [85], el cual establece que la frecuencia del modo vibracional  $A_1$  está asociada con la masa del átomo de Se y la manera como las fuerzas elásticas del enlace entre los cationes y el Se describen la interacción entre estos y los vecinos más cercanos, produciendo una frecuencia de ese orden. Tal como puede verse en la figura, cada uno de los modos vibracionales está bien definido y con un ancho efectivo a media altura de la máxima intensidad FWHM en el pico principal con un valor alrededor de 6, sin mostrar ningún tipo de deterioro estructural. No obstante, se puede observar la presencia de un modo vibracional asociado a  $\text{CuSe}$  en  $259 \text{ cm}^{-1}$  para las temperaturas de 550 y 600 °C donde alcanza un máximo de intensidad en 600 °C desapareciendo por completo cuando la temperatura del sustrato es de 650 °C, evidenciando así la obtención de  $\text{CuInSe}_2$  puro.

Con el fin de determinar las propiedades ópticas de las películas y determinar sus características, se llevaron a cabo medidas experimentales a temperatura ambiente de reflectancia difusa por medio de un espectrómetro con esfera integradora en el rango Uv-Visible. El modo de reflectancia difusa fue empleado debido a que el sustrato de  $\text{Si}_{100}$

transmite opaco a la luz incidente en el UV-Visible y también porque en el momento de incidir la luz sobre la superficie de la película, es necesario asegurarse de captar la mayor cantidad de señal de la luz difusamente reflejada sobre el detector. Las medidas experimentales fueron analizadas empleando el método de Kubelka-Munk (K-M) ecuación 3-1 y el cual es expuesto con detalle en [88].

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})}{2R_{\infty}} \equiv \frac{k}{s} \quad (3-5)$$

En este sentido, la relación de K-M  $F(R_{\infty})$  permite relacionar dos parámetros importantes tales como el coeficiente de absorción efectivo (**K**) y el coeficiente de dispersión efectivo (**S**) el cual es un término independiente de la longitud de onda cuando el tamaño de las partículas son mucho más grandes que la longitud de onda de la luz incidente [89-90]. Con el fin de determinar la energía de la banda prohibida  $E_g$  usando el método anterior es necesario entonces relacionar **K** con el coeficiente de absorción  $\alpha$  de acuerdo a la relación  $K=\epsilon\alpha$  y **S** se relaciona con el coeficiente de dispersión  $S=2(1-\zeta)s$ . Se ha de tener en cuenta que cuando el material dispersa de un modo perfectamente difuso, se puede establecer que  $K=2\alpha$  y **S** es exactamente el mismo coeficiente usualmente empleado (*s*)  $S=s$ . Partiendo de las anteriores consideraciones se puede establecer que:

$$[F(R_{\infty})]^2 = c_1(h\nu - E_g) \quad (3-6)$$

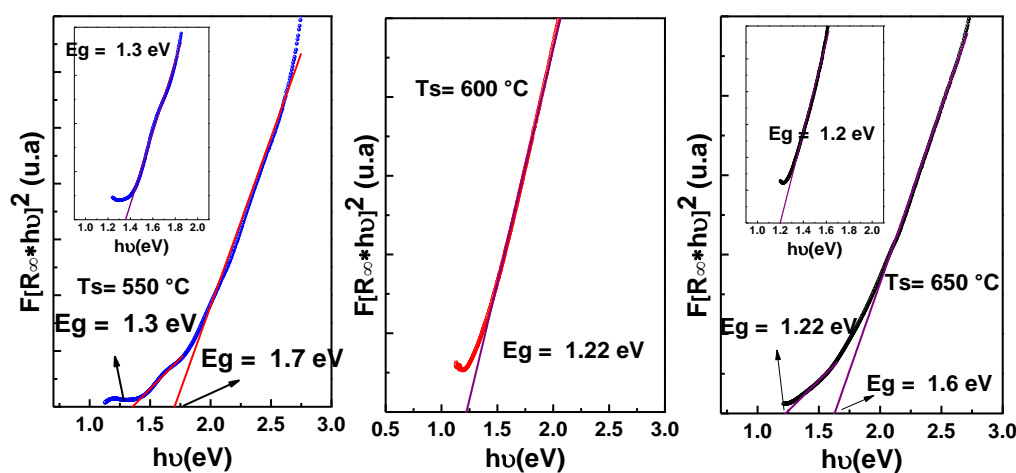


Figura 3-17. Gráfica  $[F(R_{\infty}) * hv]^2$  Vs  $h\nu$  Co-depositadas a 550 °C, 600 °C y 650 °C sobre Si.

De este modo y determinando  $F(R_{\infty})$  a partir de la ecuación (3-1) y graficando  $[F(R_{\infty}) * hv]^2$  Vs  $hv$  se puede encontrar los valores de  $E_g$  fácilmente mediante la extrapolación de la región lineal de la curva  $[F(R_{\infty}) * hv]^2 = 0$ . La figura 3-17 muestra los valores correspondientes a la energía de la banda prohibida  $E_g$  de cada una de las películas depositadas, donde dos tipos de transición se pueden observar dependiendo de la temperatura del sustrato. Los valores de las energías de la banda prohibida fueron determinados empleando el mismo rango de 0.75 - 3 eV para el ajuste lineal y la posterior extrapolación, donde para la muestra depositada a 550 °C dos valores de  $E_g$  pueden apreciarse en 1.3 y 1.7 eV, de igual manera, para la película crecida a 650 °C se obtuvieron valores de 1.22 y 1.6 eV, mientras que para la película depositada a 600 °C un solo valor que corresponde a 1.22 eV fue encontrado. De acuerdo a lo anterior y según la temperatura de crecimiento, dos tipos de comportamiento pueden relacionarse: el primero que relaciona las temperaturas de 550 °C y 650 °C y el segundo para 600 °C. Dependiendo de la estructura de bandas del material y las consideraciones teóricas empleadas para su modelamiento a través de la teoría funcional de densidad (DFT) se pueden determinar más de una transición permitida con sus respectivos valores tal y como lo reporta la literatura [35, 91, 92, 93].

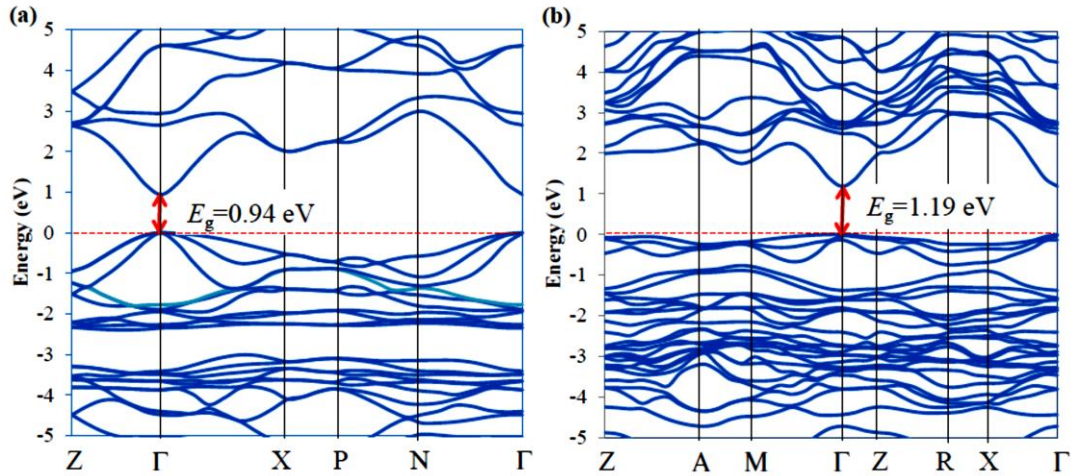


Figura 3-18. Estructura de bandas de: a)  $CuInSe_2$  tipo calcopirita; b)  $CuIn_5Se_8$  tipo estannita tetragonal Tomado de la referencia [93]

Teniendo en cuenta lo anterior, una posible explicación al primer comportamiento puede darse desde la referencia [93], en la cual han realizado cálculos de DFT para el  $\text{CuInSe}_2$  obteniendo valores de  $E_g$  de 0.97 eV y de 1.19 eV dependiendo de la fase asociada y la composición estequiométrica. En el primer caso corresponde a una *estructura tipo calcopirita* y en el segundo a la *fase tipo estannita* ( $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  o  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , muy deficientes en Cu). Así, la energía calculada teóricamente desde la fase estannita tetragonal  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (1.19 eV) es mucho mayor que la tipo calcopirita asociada a  $\text{CuInSe}_2$  (0.94 eV). Estos resultados han sido confirmados experimentalmente en películas de  $\text{CuInSe}_2$  con bajo contenido de cobre:  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  (1.17 eV),  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (1.22-1.24 eV), los cuales no sólo son valores mayores que  $\text{CuInSe}_2$  (0.99), sino, también, que la diferencia entre esos valores se aproxima también a la obtenida teóricamente de 0.25 eV. Este comportamiento está directamente atribuido a la presencia de defectos en las películas debido a la cantidad de vacancias de Cu presentes. Por último, en ese trabajo se obtienen diferentes valores de la energía de la banda prohibida dependiendo de la concentración y de una mezcla de fases presentes y evidentes en la estructura de bandas que mostramos en la figura 3-18 [93]. En este contexto, se podría decir que las películas depositadas a 550 y 650 °C claramente deficientes en Cu según los resultados extraídos de EDS, podrían permitirse una  $E_g$  alrededor de 1.2 eV y una segunda transición igualmente alrededor de 1.65 eV, debido al pobre contenido de Cu en las películas depositadas y a segundas transiciones posibles. Otro resultado teórico que podría darle fuerza a la explicación anterior se da en la referencia [41], donde concluyen que para el tipo de semiconductores pertenecientes a la familia de aleaciones con poco contenido en átomos de Cu ( $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ) con relación a  $\text{CuInSe}_2$ , muestran un incremento en el valor de la energía de la banda prohibida (1.18 eV – 1.35 eV) debido a la reducción en la interacción de la hibridación de los orbitales Cu 3d y Se 4p en el máximo de la banda de valencia.

Para el segundo comportamiento que tiene lugar a una temperatura de crecimiento de 600 °C donde solamente una transición electrónica es visible para la energía con un valor 1.22 eV, permítase relacionar la cantidad de luz difusamente reflejada en función de la energía de los fotones incidentes y cuyo comportamiento es presentado en la figura 3-19. Una clara diferencia es observada en los máximos valores de reflexión para la película depositada a 600 °C, donde un máximo para la reflexión alrededor del 30 % está

presente, mientras que para las temperaturas de 550 °C y 650 °C los máximos alcanzan un valor aproximado del 50 %. Este comportamiento se ilustra en función de la cantidad de luz absorbida, mostrando que una mayor cantidad de luz es absorbida por la película pulverizada a 600 °C que cuando su temperatura de crecimiento es de 550 o 650 °C.

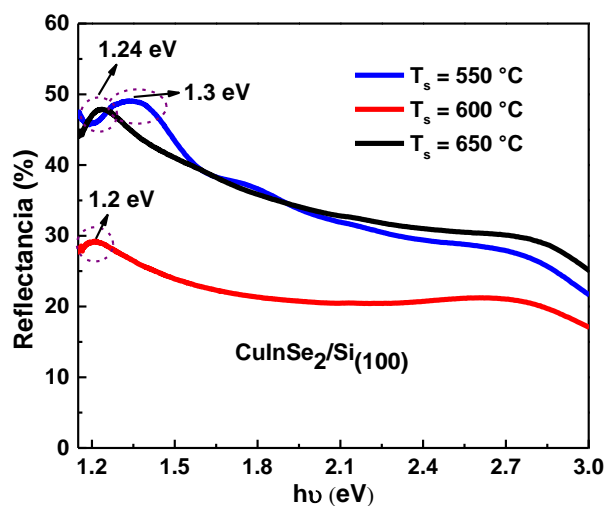


Figura 3-19. Reflectancia difusa en función de la energía de los fotones incidentes para las películas depositadas sobre silicio.

### 3.2.3 Influencia del sustrato empleado -(Co-sputtering)-

Un análisis comparativo entre las muestras depositadas sobre vidrio y Silicio (100) finalizan esta sección mostrando las diferencias que, de igual forma, se han ido dilucidando durante el transcurso de la misma con miras hacia la optimización de las condiciones de depósito más idóneas para conseguir CuInSe<sub>2</sub> con las características que lo hacen un material absorbente ideal e integrado en una celda solar. Un análisis estructural de las muestras depositadas sobre ambos sustratos es un modo de dar comienzo a tal estudio. En este orden de ideas, el tamaño del cristalito y el microestrés calculados a partir de los espectros de rayos -x son comparados en la tabla 3-4 y graficados en la figura 3-20.

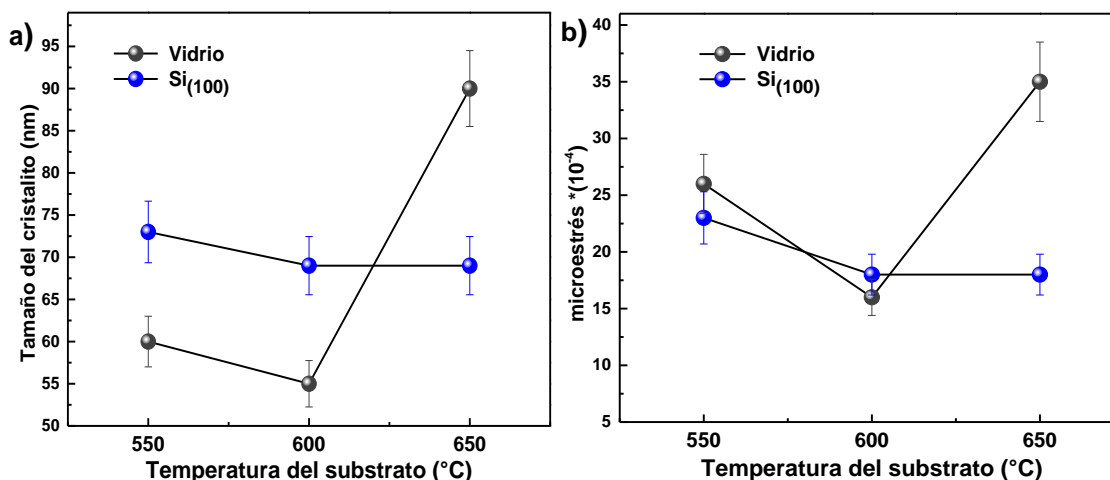


Figura 3-20. a) Tamaño del cristalito y b) Microestrés en función de T<sub>s</sub> para las películas depositadas sobre vidrio y silicio.

El comportamiento del tamaño del cristalito está influenciado por el sustrato, dando lugar a un incremento desde las más bajas temperaturas hacia la más alta para las películas sobre vidrio, mientras que para las depositadas sobre Silicio el valor del tamaño del cristalito tiende a ser constante. En cuanto al microestrés, es importante decir que es esperado que sea menor para las muestras depositadas sobre Silicio que aquellas depositadas sobre vidrio, por la misma naturaleza de ambos sustratos: amorfa (vidrio) y cristalina (silicio), teniendo en cuenta el acoplamiento generado entre el arreglo sustrato/película.



$T_s$ (°C)	Tamaño cristalito (nm)	Coefficientes de textura	Microestrés ( $10^{-4}$ )	Tamaño cristalito (nm)	Coefficientes de textura	Microestrés ( $10^{-4}$ )
	<b>Vidrio</b>			<b>Silicio</b>		
<b>550</b>	60	0.9 (112)	26	73	0.7 (112)	23
<b>600</b>	55	0.8 (112)	16	69	0.6 (112)	18
<b>650</b>	90	0.9 (112)	35	69	0.9 (112)	18

Tabla 3-4. Parámetros experimentales obtenidos a partir de XRD.

A partir de los valores mostrados en la tabla 3-5 se puede distinguir una clara diferencia en el porcentaje atómico de Cu-In-Se asociado a la porción de cada elemento presente en las películas depositadas según el sustrato empleado. Para el caso del porcentaje atómico del *Cu* de las películas depositadas sobre el vidrio, se pueden distinguir valores que van desde un 10 y 12 % para 550 y 600 °C hasta un 6 % de *Cu* presente para la película depositada a 650°C. En el silicio, en cambio, un valor constante alrededor del 13 % sobre todas las temperaturas tiene lugar. Caso contrario el del valor estimado para el contenido de *In* en las películas sobre vidrio, donde un valor invariable alrededor del 30 % para las temperaturas de 550 °C y 600 °C y de casi 40 % de *In* para la temperatura de 650 °C fue obtenido. Para el caso de usarse Silicio (100) como sustrato tiene lugar un valor constante alrededor del 23 % sobre todas las temperaturas. Finalmente, el porcentaje atómico en el vidrio asociado al Se oscila alrededor del 59 % para temperaturas de 550 °C y 600 °C y de 53 % para la temperatura de 650 °C, mientras que en el *Si* el porcentaje de Se está aproximadamente en 63 % y, nuevamente, se mantiene para todas las temperaturas de depósito. Teniendo en cuenta estos comportamientos, se puede establecer que los valores en concentración alcanzados para el *Cu* según la temperatura de depósito, el incremento en concentración para los átomos de *In* y un valor casi constante para Se al usar vidrio como sustrato, resulta ser determinante sobre las propiedades de las películas obtenidas. En el caso del silicio, el comportamiento es completamente diferente y se ve reflejado en los valores obtenidos para la energía de la banda prohibida y los modos vibracionales ya mostrados en la sección anterior.

<b>T<sub>s</sub> [°C]</b>	<b>Vidrio</b>			<b>Silicio</b>		
	<b><i>Cu</i> (%at.)</b>	<b><i>In</i> (%at.)</b>	<b><i>Se</i> (%at.)</b>	<b><i>Cu</i> (%at.)</b>	<b><i>In</i> (%at.)</b>	<b><i>Se</i> (%at.)</b>
<b>550</b>	9.8	30.9	59.1	13.7	22.7	63.5
<b>600</b>	11.8	29.3	58.3	14.2	23.2	62.3
<b>650</b>	6.8	39.4	53.7	12.8	23.5	63.6

Tabla 3-5. Composición atómica relativa obtenida por EDS para las películas depositadas sobre substrato de vidrio y silicio.

La variación sistemática de la temperatura y el uso de blancos de *CuSe* e *In* durante el depósito sobre vidrio da lugar a películas con un contenido deficiente en *Cu* y rico en átomos de *In*, debido a que la temperatura del substrato y el substrato mismo influyen la formación de fases secundarias de *InSe* amorfo y mezcladas de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  -  $\text{CuInSe}_2$  que, adicionalmente, generan la presencia de defectos y deformaciones estructurales evidentes en las intensidades relativas Raman y en los valores de la energía de la banda prohibida obtenidos desde los resultados de transmitancia. Lo anterior visualiza características no óptimas para potencializar el uso de *CuSe* e *In* como blancos usando vidrio como substrato con miras a la obtención del ternario puro para aplicarse como material absorbente en una celda solar tipo CIS y permitir la reducción en un paso en el proceso de elaboración de la misma, es decir, sin procesos de selenización ni tratamiento térmicos posteriores. La misma variación de temperatura, pero usando silicio orientado (100) como substrato, ha permitido confirmar la generación de películas con bajo contenido de *Cu*, sin embargo, se mantiene constante al igual que el contenido de *In* y *Se* en las películas depositadas a diferencia de aquellas depositadas sobre vidrio. En general, una alta orientación preferencial a lo largo de la dirección (112) de la fase calcopirita está presente en las películas pulverizadas independiente del substrato empleado y ha sido demostrado desde la literatura que en particular para películas con muy bajo contenido de *Cu* dicha orientación es preferencial [93]. También se ha establecido que los defectos inducidos por la presencia de vacancias de *Cu* y deformaciones llevan a una reducción en el tamaño del cristalito [94] y cuando existe una acumulación de esfuerzos residuales en los dominios pueden llegar a afectar la frecuencia Raman en sus modos activos [95].

### 3.3 Estudio de la influencia del depósito directo en la obtención de $\text{CuInSe}_2$

Las secciones previas han centrado su interés en estudiar las propiedades de las películas obtenidas variando la configuración utilizada para el depósito: en forma de bicapa (sección 3.1) y por Co-depósito partiendo de la pulverización simultánea de dos blancos ( $\text{CuSe}$  e  $\text{In}$ ). Los diferentes experimentos descritos han permitido mejorar la comprensión en cuanto a la influencia de los parámetros tecnológicos del proceso como la temperatura y la configuración por medio de la técnica magnetron sputtering rf. No obstante, los resultados obtenidos experimentalmente demuestran la formación de defectos, fases secundarias e, incluso, fases mezcladas de  $\text{In}_2\text{Se}_3$  con  $\text{CuInSe}_2$ , lo cual implica una desventaja con miras a la elaboración de las propiedades ideales del material absorbente intrínseco y piedra angular en una celda solar tipo CIS. De hecho, las características estructurales y ópticas estudiadas bajo la influencia de la temperatura debe ser cuidadosamente analizada pues, hasta ahora, las temperaturas hacia la formación del ternario evitando la presencia de fases secundarias ha sido investigada empleando relativamente altas temperaturas y bajo las cuales la mayoría de reportes en la literatura han tenido lugar usando la misma técnica de crecimiento que en este estudio [92]. Se ha demostrado que es difícil obtener el ternario en todo el volumen, partiendo de dos blancos ( $\text{CuSe}$  e  $\text{In}$ ) como los propuestos en este trabajo sobre sustratos de vidrio sin procesos de selenización ni tratamientos térmicos posteriores al depósito. Con el fin de reducir un paso en el proceso de elaboración, una ruta alternativa ha sido propuesta para obtenerlo partiendo desde un sólo precursor que contenga el ternario  $\text{CuInSe}_2$ . En ese sentido, el estudio mediante la variación sistemática de la temperatura de depósito desde 50 °C hasta 500 °C se llevó a cabo por medio del depósito directo sobre sustrato de vidrio. La estructura, la morfología de la superficie y el comportamiento óptico de las películas obtenidas se realizó mediante SEM, EDX, XRD, XPS, espectroscopia Raman y absorción en el rango Uv-Visible e infrarrojo cercano.

En primer lugar, se realizó la limpieza de los sustratos de vidrio bajo los protocolos ya mencionados. El depósito mediante la pulverización de un blanco comercial de  $\text{CuInSe}_2$  se llevó a cabo en atmósfera de  $\text{Ar}^+$  con una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  Torr durante 60

minutos, a una potencia de depósito de 35 Watts y a unas temperaturas del sustrato de: 50 °C, 100 °C, 200 °C, 400 °C y 500 °C. El espesor de las películas se determinó por medio de medidas de perfilometría obteniendo valores promedio de 170 nm ( $T_s = 50$  °C), 240 nm ( $T_s = 100$  °C), 240 nm ( $T_s = 200$  °C), 160 nm ( $T_s = 400$  °C) y de 180 nm ( $T_s = 500$  °C).

Los resultados de las medidas XRD mostrados en las secciones anteriores han permitido identificar en la mayoría de los casos las fases presentes en las películas depositadas. No obstante, han sido las técnicas de caracterización como Raman y espectroscopia óptica las que han permitido dilucidar la presencia de las mismas con mayor veracidad. Por ello, antes de comenzar la preparación de las muestras con el blanco de  $\text{CuInSe}_2$  se realizaron medidas de XRD con el fin de corroborar su estructura cristalina (figura 3-21). La figura 3-21 corresponde a la comparación entre los datos obtenidos de XRD y los reportados con la base de datos JCPDS 089-5649. En el inset de la figura 3-21 se puede ver el difractograma del blanco comercial de  $\text{CuInSe}_2$  con 99.99% de pureza, donde se pueden apreciar los planos principales (112), (211), (220/204) y (116/321) de la fase calcopirita con estructura tetragonal [74].

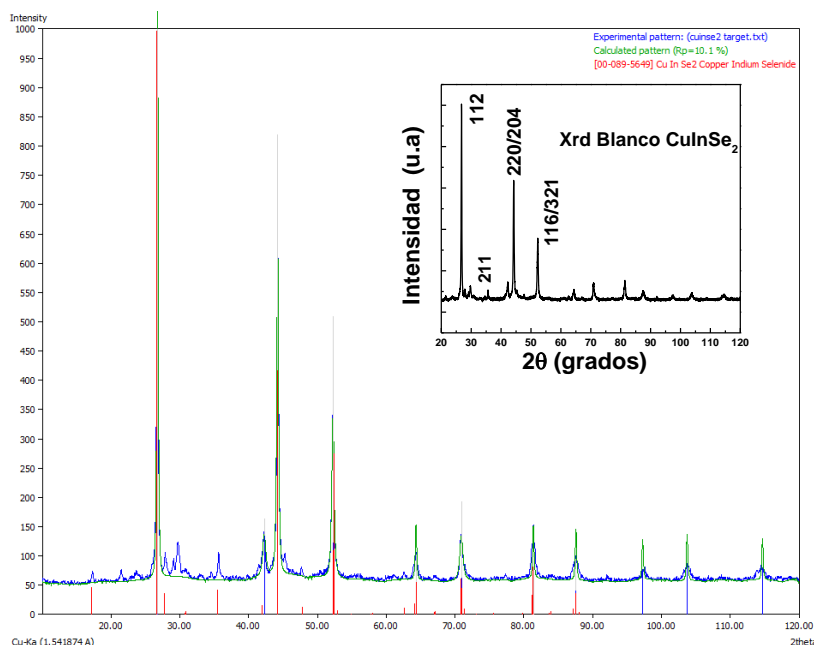


Figura 3-21. Comparación de las medidas XRD del blanco con la base de datos.

Medidas XRD para cada una de las películas depositadas fueron obtenidas y presentadas en la figura 3-22. Claramente se puede ver que las películas depositadas a bajas temperaturas - 50 °C y 100 °C- presentan características de un material amorfo, comenzando a tener una estructura a temperaturas de 200 °C, 400 °C y 500 °C. Además, puede verse una clara tendencia policristalina a la cual se le pueden asociar tres planos, con dos de ellos de forma irregular y de baja intensidad. Los tres planos están orientados en  $2\theta$  alrededor de los valores 26.64° - plano (112), 44.20° - plano (204/220) y 52.35° - plano (116/132). Dichas reflexiones corresponden a  $\text{CuInSe}_2$  con estructura tetragonal y tipo calcopirita, de acuerdo con la tarjeta de la base de datos JCPDS No 089-5649 y conservan la misma estructura esperada del blanco de  $\text{CuInSe}_2$ .

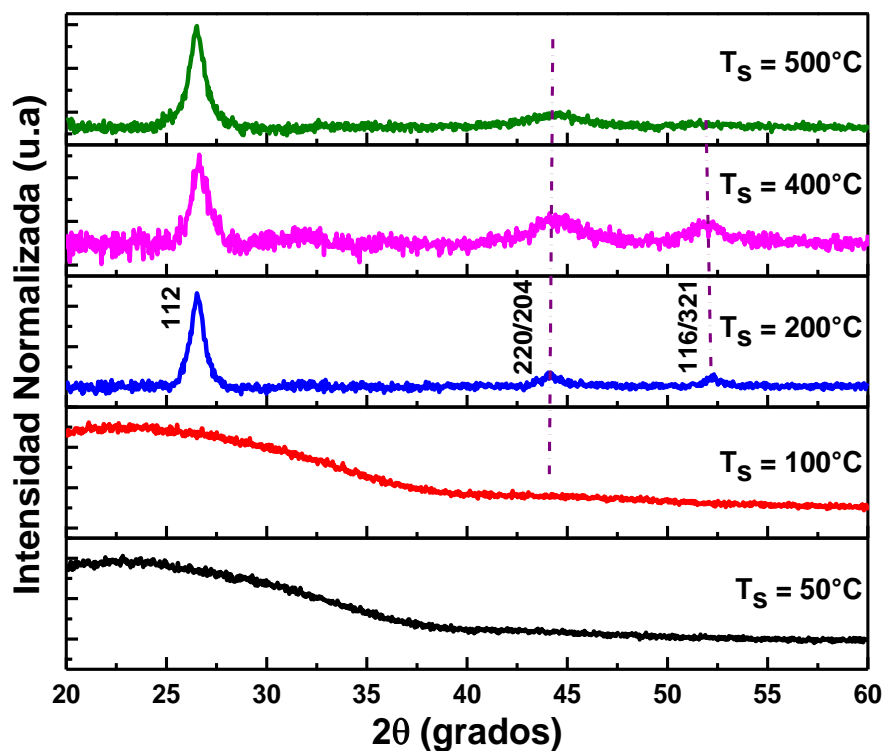


Figura 3-22. Medidas XRD de las películas depositadas variando  $T_s$  sobre sustratos vidrio.

El tamaño del cristalito y el microestrés en función de la temperatura de depósito son mostrados en la tabla 3-6 y representados en la figura 3-23.

$T_s$ (°C)	Tamaño cristalito (nm)	Microestrés ( $10^{-3}$ )	Coeficientes de textura
200	12	2	0.6 (112)
400	10	21	0.5 (220/204)
500	10	65	----

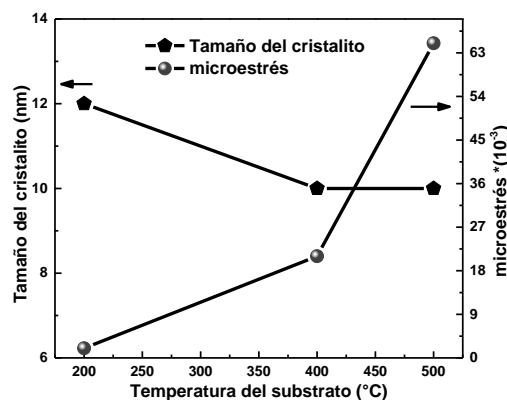


Figura 3-23. Tamaño del cristal y el microestrés en función de  $T_s$ .

Tabla 3-6. Valores del tamaño del cristalito, el microestrés y los coeficientes de textura.

Los valores indican que el crecimiento preferencial está orientado en la dirección del plano (112) de la fase calcopirita, que el tamaño del cristalito calculado tiene un valor de 10-12 nm y que a medida que la temperatura aumenta el microestrés aumenta. Por lo tanto, se podría decir que los espectros de rayos  $x$  confirman la fabricación de  $\text{CuInSe}_2$  nanoestructurado y, además, que la temperatura de depósito determina la presencia de defectos puntuales (dislocaciones) inducidos probablemente por el microestrés presente en la formación de la película a medida que la temperatura se incrementa.

Comparando cada una de las señales Raman obtenidas desde las películas depositadas en función de la temperatura del sustrato (figura 3-24), se observa la presencia de modos activos tanto ópticos como acústicos alrededor del modo vibracional principal óptico  $A_1$  asociado a una frecuencia Raman de  $173\text{-}176\text{ cm}^{-1}$  y los modos acústicos  $E$  y  $B_2$  en  $211\text{ cm}^{-1}$  y  $226\text{ cm}^{-1}$ , que son similares a todos los modos vibracionales observados para las películas depositadas en este estudio.

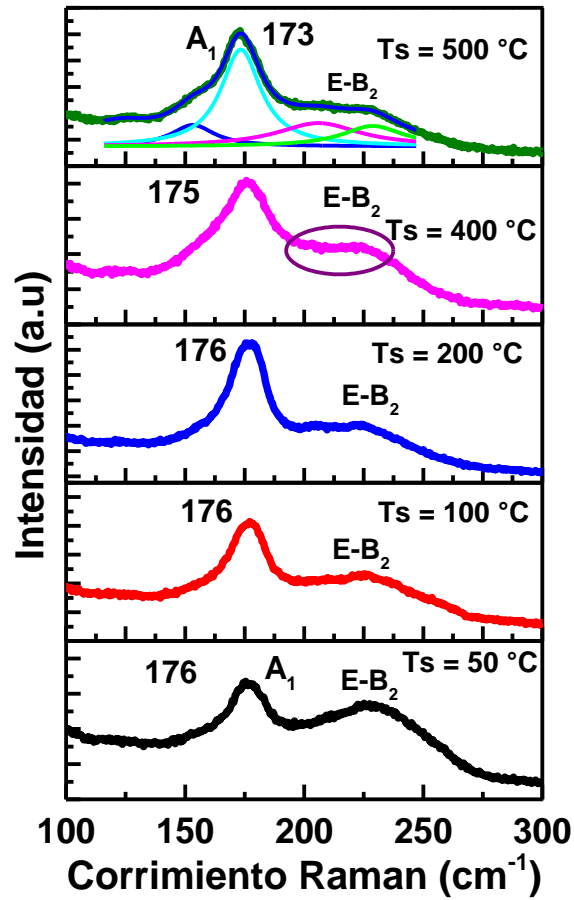


Figura 3-24. Espectros Raman de las películas depositadas variando la temperatura del sustrato.

Por otro lado, es importante determinar la cantidad de material analizado mediante la longitud de penetración del láser con el fin de analizar la cantidad de material penetrado y cuya señal Raman ha sido detectada. Para ello, se utiliza la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (3-7)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la línea láser usada como fuente de excitación y  $k$  es el coeficiente de extinción, asociado a la parte imaginaria del índice de refracción complejo  $\hat{n} = n + ik$  y que para  $\text{CuInSe}_2$  en forma de película delgada ha sido calculado en un rango de energías entre 0.75 – 4.6 eV a temperatura ambiente [96]. Dicho cálculo fue realizado por medio de medidas de elipsometría para dos longitudes de onda particulares (500 y 1500 nm). De este modo, a una línea de excitación láser de 632 nm de longitud de

onda le corresponde una energía de 1.96 eV que, a su vez, tendría un coeficiente de extinción de 0.45 [96]. Ahora bien, por medio de la expresión (3-7) se ha determinado el valor para la longitud de penetración  $\delta = 112$  nm, a pesar de que el espesor es variable y aleatorio según la temperatura del sustrato, podría decirse que el láser penetra en más de un 50 % todas las películas, dando lugar a una buena interacción de la luz láser con gran parte del volumen depositado. Teniendo en cuenta esto, y además observando detalladamente los espectros a frecuencias alrededor de  $150\text{ cm}^{-1}$ , una señal muy débil es apreciable y atribuida a  $\text{CuInSe}_2$  deficiente en  $\text{Cu}$  (OVC) y perteneciente al material con estequiometría  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ubicados posiblemente en la superficie de la película. Por otro lado, evaluando las posibles diferencias en el ancho a media altura (FWHM) en función de la temperatura de depósito, se ha determinado que para casi todas las temperaturas se encuentra alrededor de 19 excepto para  $T_s = 400^\circ\text{C}$  que tiene un valor de 22, la cual no es una diferencia muy significativa. Los valores del modo vibracional principal  $A_1$  varían entre  $176\text{ cm}^{-1}$  para temperaturas de depósito de  $50^\circ\text{C}$  y en  $173\text{ cm}^{-1}$  para  $T_s = 500^\circ\text{C}$  respectivamente. Este efecto ya ha sido observado por otros autores y lo han atribuido a un cambio en la estequiometría de los materiales tipo calcopirita, es decir, nuevamente la ausencia de átomos de  $\text{Cu}$  que llevaría a formar  $\text{CuIn}_{1.5}\text{Se}_2$  y  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  [93, 95] y donde tal ausencia de  $\text{Cu}$  es más conocida como defectos por un ordenamiento de vacancias (OVC) de  $\text{Cu}$ . De hecho, establecen y demuestran que el ensanchamiento presente en el modo vibracional  $A_1$  es provocado no sólo por la señal presente en este estudio alrededor de  $150\text{ cm}^{-1}$ , sino, también, por otros picos muy débiles presentes en sus medidas Raman, pero que en este estudio no se observan.

$T_s\text{ }^\circ\text{C}$	Cu (at. %)	In (at. %)	Se (at. %)
50	21	29	50
100	19	27	54
200	21	26	53
400	18	27	55
500	16	28	56

Tabla 3-7. Porcentaje atómico relativo de las especies depositadas sobre vidrio en función de la temperatura.

Lo anterior lleva entonces a que medidas por EDS sean realizadas debido a que es necesario conocer la cantidad atómica de cada elemento presente en la aleación y, más



aún, si se desea corroborar que sea la deficiencia en átomos de *Cu* una de las causantes de la pequeña señal en  $150\text{ cm}^{-1}$ . El análisis semicuantitativo de la composición elemental de los  $0.5\text{ }\mu\text{m}^2$  de área analizada por medio de energía dispersiva (EDS) es presentado en la tabla 3-7. Cuando la temperatura del sustrato está entre 50 y  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  el porcentaje atómico del *Cu* se mantiene cerca al 20 %, descendiendo apenas hasta el 16 % con un incremento de la temperatura hasta  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Casi el mismo comportamiento para el *In* tiene lugar con la única diferencia que es muy poca la cantidad que varía, apenas el 2% con un incremento de la temperatura de 29 a 27% y podría considerarse casi constante, pues podría estar dentro del rango del porcentaje de error instrumental. Para el *Se* un aumento en la temperatura implica un incremento apenas del 6% en composición desde 50 % para una  $T_s = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta un 56 % para una  $T_s$  de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Podría considerarse que la ausencia de átomos de *Cu* representa un incremento en átomos de *Se* -tal como quedará demostrado más adelante desde las medidas de XPS y la formación de enlaces *Se-Se*- y algunos  $\text{SeO}_2$ , los cuales son considerados como causantes no sólo de las señales débiles alrededor de  $150\text{ cm}^{-1}$ , sino del corrimiento Raman desde  $176$  a  $173\text{ cm}^{-1}$  para las temperaturas de depósito asociadas a esos valores. Además de los valores obtenidos por EDS en cuanto a la composición de las películas depositadas, fueron tomadas imágenes SEM sobre la superficie de las películas, se realizaron a una escala de  $5\text{ }\mu\text{m}$  para un aumento de 20 Kx, de  $1\text{ }\mu\text{m}$  para un aumento de 80 Kx y de  $500\text{ nm}$  para una magnificación de 150 kx (figura 3-25). Las imágenes muestran que la película depositada a una temperatura del sustrato equivalente a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  es diferente de aquellas depositadas a otras temperaturas. Morfológicamente las películas depositadas a temperaturas distintas de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  no muestran un cambio significativo en función de la temperatura evidenciando una superficie lisa, compacta y muy uniforme en toda el área analizada. A  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  la morfología de la superficie es bastante densa y rugosa y con una forma muy granular.

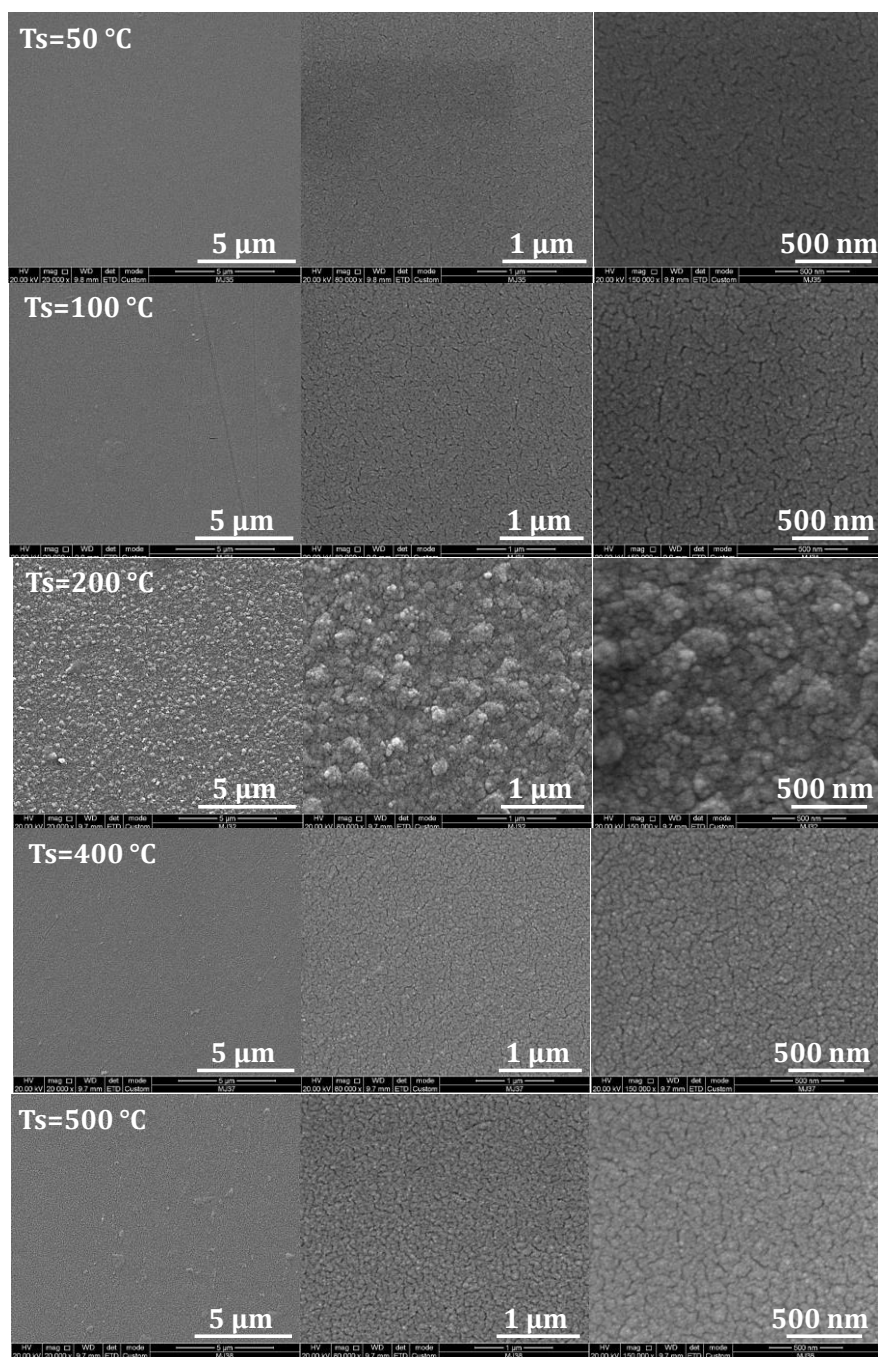


Figura 3-25. Micrografías SEM de las películas depositadas variando la temperatura del sustrato.

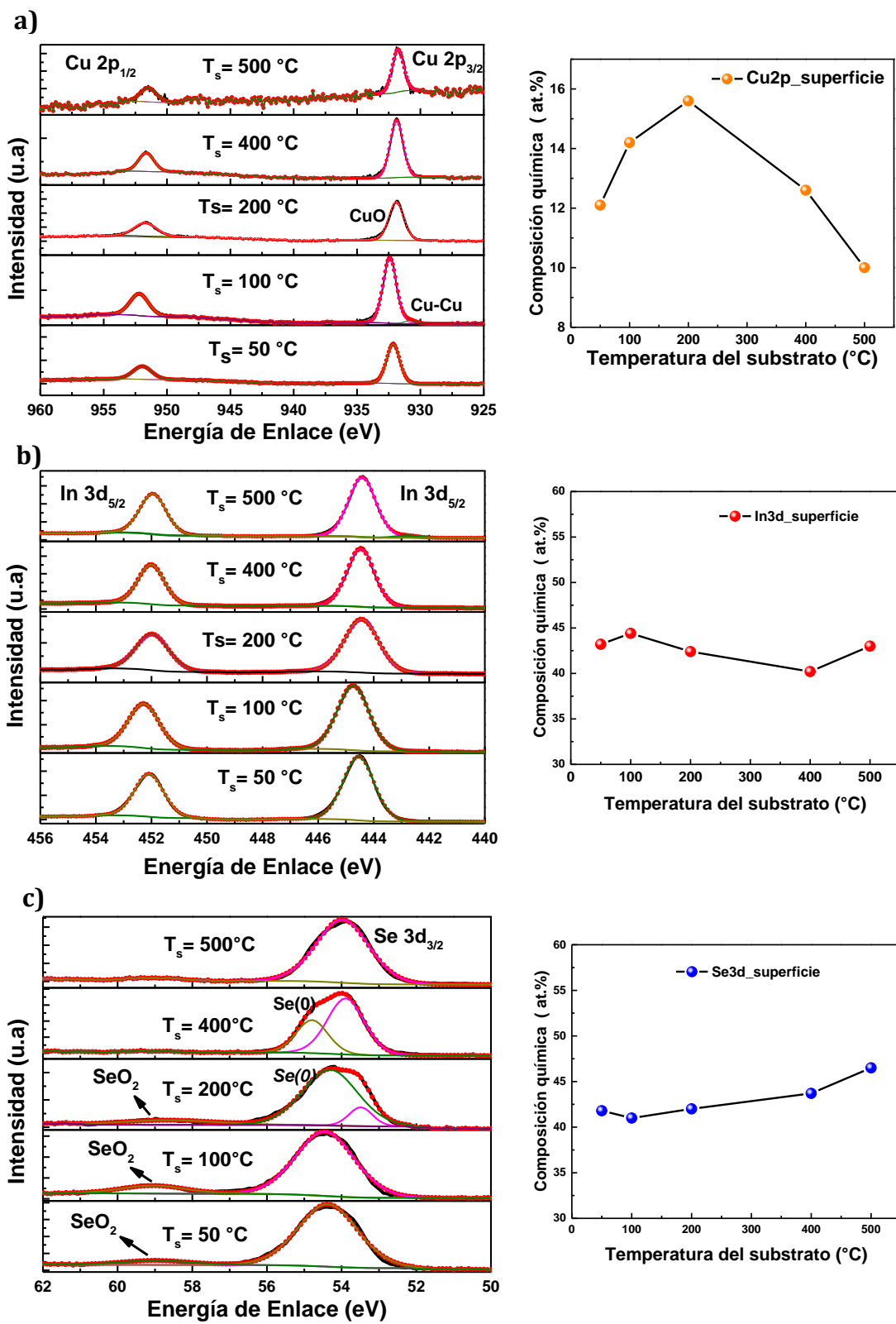
Con el fin de comprender mejor los resultados que se presentarán a continuación es necesario comentar que los espectros de XPS, permiten realizar una cuantificación del material en términos de las intensidades y posiciones en energía de los picos.

Adicionalmente, la intensidad de los picos es un indicativo de la cantidad de material existente en la superficie, mientras que la posición de los picos da lugar a la energía de enlace de los átomos y provee información acerca del estado químico del material. Asimismo, a cada elemento le corresponde un rango de estados electrónicos abiertos a la excitación por rayos  $x$ , donde en este caso para el Cu2p está el Cu2p<sub>5/2</sub> y Cu2p<sub>3/2</sub>, para el In3d está el In3d<sub>5/2</sub> y In3d<sub>3/2</sub> y para el Se3d está el se3d<sub>3/2</sub> [76, 78]. Según la literatura en XPS la regla para seleccionar una de las transiciones en cuantificación es escoger un elemento dado, cuyo pico posea un área y un factor de sensibilidad relativo (RSF) y, además, esté libre de otros picos de interferencias. El RSF viene definido por una serie de datos únicos ya establecidos en la literatura de XPS (*data-sheets*) que son usados para escalar las áreas del pico medido de modo que las variaciones en las áreas del mismo sean representativas de la cantidad de material en la superficie de la muestra, en otras palabras, es usado como un valor de normalización único para cada elemento analizado [97].

Un modo de determinar entonces las concentraciones atómicas presentes en las películas depositadas es usando la ecuación (2-5) indicada en el capítulo 2. Cada uno de las convoluciones empleadas se realizaron usando ajuste Gaussiano-Lorentziano por medio del software Casa XPS 2316PR1, el cual trae la librería con todos los RSF elementales y usado para la realización de la composición química de este estudio. Una técnica de modelamiento de datos por medio de una envolvente debe ser tomada en cuenta a la hora de realizar la cuantificación sumada a las reglas ya mencionadas anteriormente para la selección de las áreas asociadas a una transición dada, donde no sólo aplica para la información de elementos de manera individual, sino para la información de los estados químicos en sí mismos. Típicamente un espectro XPS incluye múltiples transiciones para cada elemento lo que hace necesario construir un modelamiento de picos por medio de un conjunto de líneas de la forma Gaussiana-Lorentzianas y para algunos casos implicados en este trabajo son mostrados en el Anexo 2. Teniendo en cuenta todas las consideraciones ya mencionadas se muestran los espectros XPS obtenidos para las películas pulverizadas en función de la temperatura del sustrato incluyendo las transiciones debidas al oxígeno 1s y al carbono adventicio C1s presente siempre en cualquier material y que, además, sirve como medida de calibración para todos los espectros pues su valor de energía de enlace debe ser siempre de 284.8

eV [76]. Los espectros asociados al material obtenido se pueden ver en la figura 3-26 la cual ha sido dividida en 4 partes: la primera, la 3-24a corresponde a la transición relacionada al Cu2p en Cu2p<sub>5/2</sub> y Cu2p<sub>3/2</sub> asociadas a CuInSe<sub>2</sub> para una energía de enlace alrededor de 931.9 [76] y 932.3eV [98] y al frente se relaciona la composición química del Cu en función de la temperatura del sustrato alcanzados desde el espectro de alta resolución. La figura 3-24b permite ver el estado atómico del In3d en sus transiciones In3d<sub>5/2</sub> y In3d<sub>3/2</sub> y que en su correspondencia con CuInSe<sub>2</sub> el pico tendría una posición igual o cercana a 444.7 [76] y al frente de la figura se encuentra la composición química de los átomos de In en función de la temperatura de depósito. La tercera es la figura 3-24c que relaciona el estado atómico del Se en su transición Se3d<sub>3/2</sub>, el cual para el CuInSe<sub>2</sub> deberá tener un valor igual o muy próximo a 54 eV y de enlace Se-Se en 55.1 eV [76] y al frente de la figura se encuentra su composición como efecto de la temperatura de pulverización. La última figura, 3-24d, permite ver las transiciones de los átomos de carbono adventicio C1s y de oxígeno O1s.

Los valores reportados para el Cu, In y el Se obtenidos en la literatura y mencionados anteriormente están en buen acuerdo con los valores obtenidos en este estudio, donde apenas una perceptible variación en la energía de enlace por la compensación con algunos estados oxidados de átomos de In para formar In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Se para formar SeO<sub>2</sub> y de Cu para formar CuO en función de las temperaturas de depósito es observada. De hecho, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tal y como se ve desde el espectro para el O1s se incorpora en las películas y se mantiene invariante con la temperatura, mientras que el SeO<sub>2</sub> sólo está presente para las temperaturas entre 50 y 200 °C, siendo un indicativo de la formación de óxidos asociados al Se cuando el material es pulverizado a bajas temperaturas [76] y, más aún, cuando alcanza un mínimo de concentración relativo, pues a medida que la temperatura incrementa ya no hay evidencia de SeO<sub>2</sub>. Por otro lado, el CuO está presente a una T<sub>s</sub> de 200 °C que, curiosamente, es el valor para cuando se alcanza el mayor contenido de Cu en las películas pulverizadas y, además, algunos enlaces presentes de Cu<sup>(0)</sup> (estado de valencia 0) [76] a T<sub>s</sub> = 100 °C pueden verse. Para las otras temperaturas no es claro el comportamiento ni la existencia del Cu<sup>(0)</sup> o el óxido de Cobre (CuO) y, por lo tanto, no se tuvo en cuenta a la hora de ajustar las curvas por el modelo de forma Gaussiana-Lorentziana, sin embargo, no se descarta su presencia en las películas.



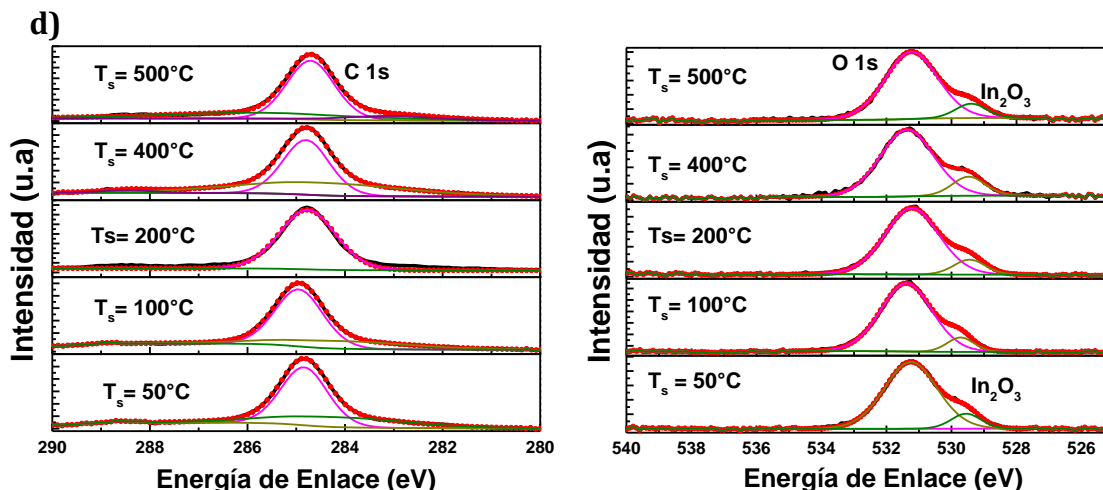


Figura 3-26. Espectros XPS de las películas pulverizadas variando la temperatura del sustrato.

Por otro lado, lo primero que se observa respecto a la composición química mostrada a la derecha de la figura 3-26 es que los valores, no concuerdan con los valores obtenidos por EDS, aunque el comportamiento es el mismo. Una posible explicación puede darse por la diferencia en la precisión de cada una de las técnicas empleadas, pues a partir de EDS siempre se tienen valores estimados ya que es una técnica semicuantitativa y con medidas realizadas a nivel volumétrico, mientras que XPS posee una altísima sensibilidad para coleccionar y determinar la cantidad de átomos con unas transiciones particulares en función de sus energías de enlace, pero con la desventaja de ser a nivel superficial. Una segunda, pero muy poco probable explicación, tendría que ver con el área de trabajo de cada una de ellas, ya que si la muestra no es uniforme sobre toda el área analizada este fenómeno podría tener lugar. Una vez aclarado ello, y corroborando lo que las medidas Raman ya anticipaban en cuanto al comportamiento del ensanchamiento del modo vibracional principal  $A_1$  y la aparición de la pequeña señal alrededor de  $150\text{ cm}^{-1}$  por deficiencia de átomos de  $\text{Cu}$  en las películas depositadas, podría decirse que este comportamiento queda demostrado, pues la figura correspondiente a la composición química del  $\text{Cu}$  evidencia que después de alcanzar un máximo valor alrededor de 16 % una disminución a medida que la temperatura se incrementa es visible. En cuanto al comportamiento en función de la temperatura de pulverización del  $\text{In}$  cabe mencionar su fluctuación muy próxima a un mismo valor que oscila alrededor del 42 %. Ahora bien, para el  $\text{Se}$  un notorio pero muy sutil incremento del 41 % para  $T_s = 50^\circ\text{C}$  y hasta un 46% para una  $T_s = 500^\circ\text{C}$  es claramente evidente. A

pesar de tener valores diferentes alrededor del 10 - 15 % en algunos casos, cabe proponer que el comportamiento en función de la temperatura de depósito es similar al detectado por EDS, donde una pérdida en % atómico de Cu, casi valores constantes para el *In* y un pequeño, pero evidente aumento de átomos de Se puede advertirse.

Además del estudio realizado con el fin de dilucidar qué tipo de enlaces y composición química relativa está presente en las películas depositadas a nivel superficial, un estudio del perfil de profundidad de las películas depositadas fue obtenido mediante la combinación de una secuencia de ciclos de ataque con un cañón de iones de  $\text{Ar}^+$  que pulveriza los átomos de la superficie de la película y las medidas XPS de los elementos desprendidos de la película. En este orden de ideas, la figura 3-27 muestra los espectros obtenidos para el perfil de profundidad dado desde la superficie de la película (izquierda) hasta un máximo de decapado de 40 segundos (derecha). Se debe mencionar que se desconoce el valor de profundidad logrado al alcanzar el máximo valor de decapado, sin embargo, se supondría muy próximo a la superficie por el corto tiempo de decapado. Una clara deficiencia en la señal del espectro relacionada con el comportamiento de los átomos de *Cu* en función de la temperatura y del perfil de profundidad puede verse, corroborando la discusión de la ausencia de átomos de *Cu* en la generación de posibles vacancias.

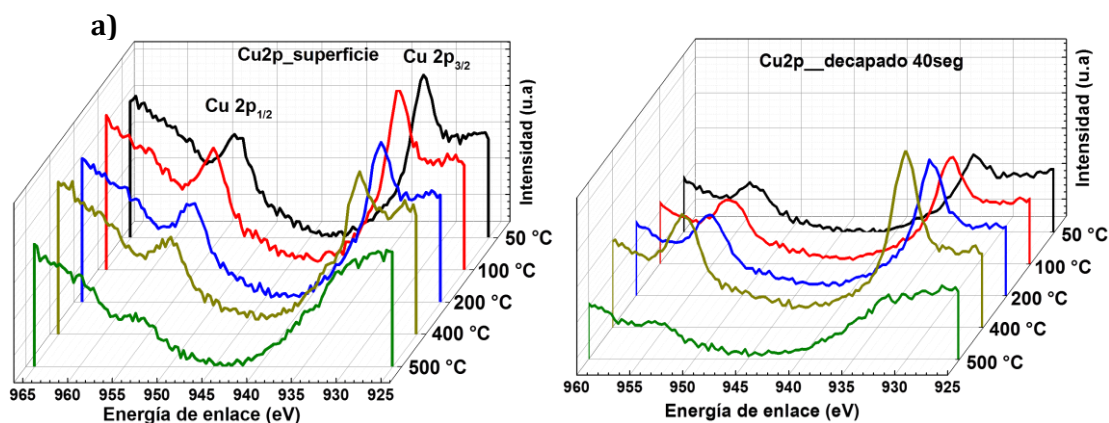


Figura 3-27. Espectros XPS a) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (Cu2p).



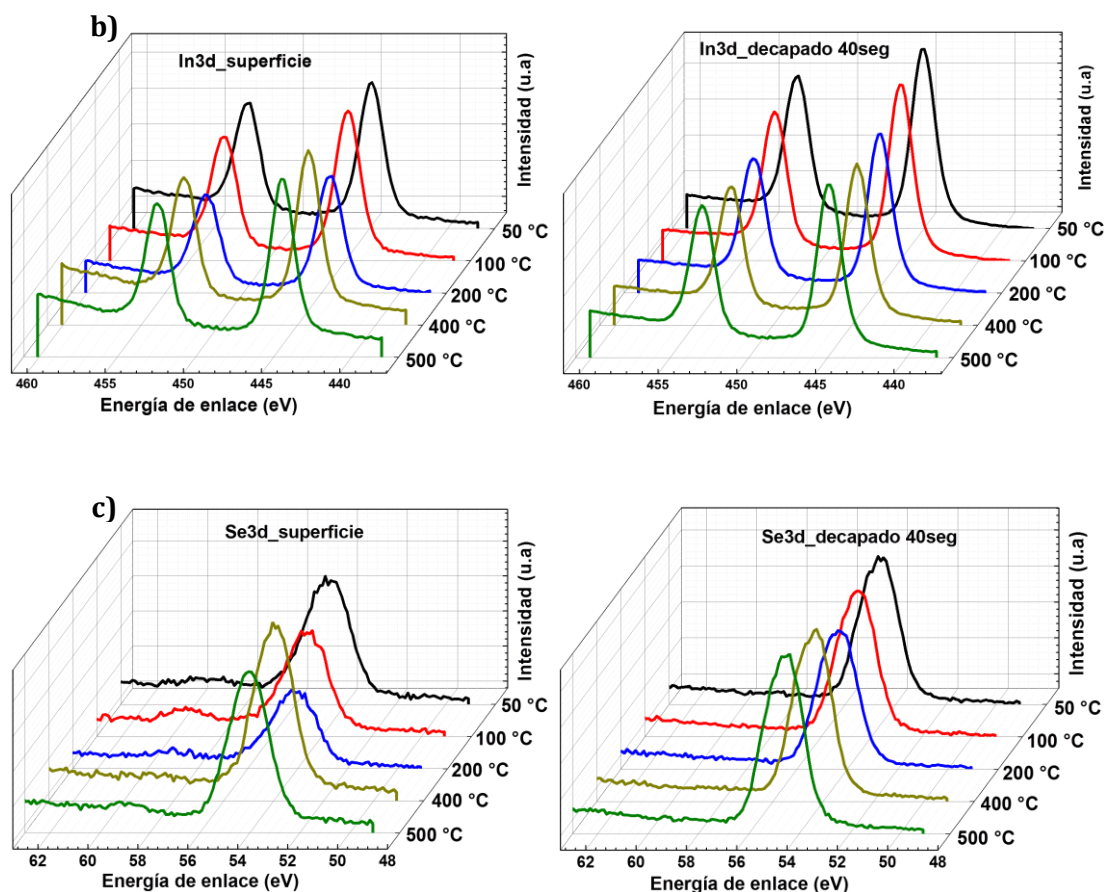


Figura 3-27. Espectros XPS b) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (In3d), c) sobre la superficie y un decapado durante 40 segundos (Se3d).

Para determinar las propiedades ópticas de las películas depositadas y además el valor de la energía de la banda prohibida  $E_g$ , se llevaron a cabo medidas experimentales de transmitancia en el rango Uv-Visible e infrarrojo cercano. En la figura 3-28 aparecen los diferentes valores para la energía de la banda prohibida en función de la temperatura de depósito, siendo de 1.2 eV para  $T_s = 50\text{ °C}$ , de 0.95 para  $T_s = 200\text{ °C}$ , de 0.94 para  $T_s = 400\text{ °C}$  y de 0.96 para  $T_s = 500\text{ °C}$ . Los valores de  $E_g$  no muestran ninguna variación para temperaturas mayores de  $200\text{ °C}$  y para  $T_s = 50\text{ °C}$  se da la única diferencia y que aquí se atribuye a la falta de cristalinidad del material pues desde los difractogramas se pudo ver su naturaleza amorfa. Se debe destacar que a pesar de los óxidos y de algunos defectos ampliamente demostrados durante el transcurso de este estudio y presentes en



las películas pulverizadas en función de la temperatura del sustrato, los valores obtenidos para  $E_g$  son similares a los que se reportan en la literatura [40-38] para  $\text{CuInSe}_2$ , lo que además podría concluir que se ha depositado exitosamente el ternario a pesar de ser pobre en átomos de  $\text{Cu}$  [41]. En efecto, se han reportado  $E_g$  equivalente a 1.2 -1.3 eV para compuestos con poco contenido de  $\text{Cu}$  como  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  y  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  [93], donde además han obtenido la mezcla de fases formándose en la superficie la fase pobre en  $\text{Cu}$  (ODC) y en el volumen  $\text{CuInSe}_2$  [93-94], caso que podría justificar la composición elemental de las películas depositadas en este estudio y correspondiente a la fase de  $\text{CuInSe}_2$  con escasez de átomos de  $\text{Cu}$  que llegan a generar vacancias de cobre ( $V_{\text{Cu}}$ ) en la superficie. Lo anterior puede concluirse ya que se ha demostrado que no existen fases secundarias presentes en las películas depositadas y además a la similitud de las propiedades de las fases que hacen aún más complejo su diferenciación.

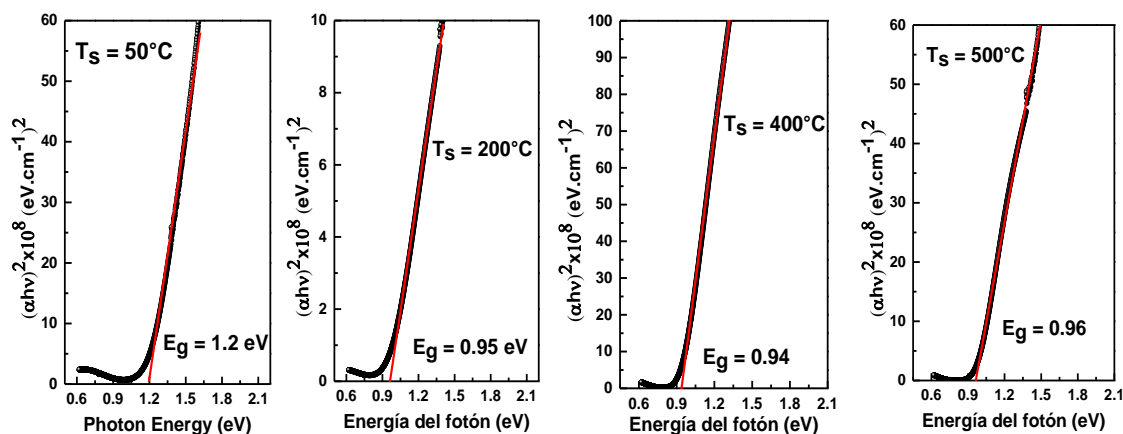


Figura 3-28. Gráfica de  $(\alpha^*h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para las muestras depositadas a 50 °C- 500 °C.

Finalmente, es importante comentar que la temperatura del sustrato influencia la cantidad de átomos de  $\text{Cu}$  en las películas obtenidas. En efecto, a mayor temperatura más vacancias de  $\text{Cu}$  ( $V_{\text{Cu}}$ ) presentes en la superficie del material tienen lugar, hecho que ha sido demostrado por XPS. Sin embargo, a pesar de la falta de átomos de  $\text{Cu}$  en las películas depositadas en este estudio, se ha demostrado que  $E_g$  parece no depender de tal efecto y, por tanto, de la temperatura de depósito. Esta conclusión toma fuerza desde los resultados Raman ya que las medidas fueron realizadas por una longitud de penetración del láser de 112 nm (en el volumen - espesores entre 150-200 nm) y en

todos los casos se ve el modo principal A1 asociado a  $\text{CuInSe}_2$  como la señal predominante mientras que la señal en  $150 \text{ cm}^{-1}$  y asociada según la literatura a películas con defectos ordenados (OVC) es muy débil, pero existente y más visible en las películas depositadas a altas temperaturas, quedando completamente demostrado la formación de  $\text{V}_{\text{Cu}}$  en la superficie del material.

## 4. Estudio de la influencia de la incorporación de nitrógeno en $\text{CuInSe}_2$

En este capítulo se llevará a cabo un estudio sistemático en la inclusión de átomos de nitrógeno durante el proceso de preparación de películas delgadas de  $\text{CuInSe}_2$  mediante la técnica magnetrón sputtering rf en atmósfera mixta de  $\text{Ar}/\text{N}_2$ . La incorporación de nitrógeno en una estructura tipo calcopirita con la del  $\text{CuInSe}_2$  se encuentra contextualizada en la segunda etapa de este trabajo (incorporación de nitrógeno en  $\text{CuInSe}_2$ ). Se pretende incorporar átomos de nitrógeno en las películas de  $\text{CuInSe}_2$  depositadas sobre sustratos de vidrio con el fin de variar las propiedades ópticas de las películas. Para conseguir esto, se depositaron películas de  $\text{CuInSe}_2$  por el método sputtering reactivo con una mezcla de gases  $\text{Ar}^+ - \text{N}_2$  variando la cantidad de gas de nitrógeno que ingresa a la cámara. Es de destacar que la inclusión de nitrógeno atómico en  $\text{CuInSe}_2$  es un tema poco explorado en películas delgadas utilizando una técnica de depósito no epitaxial como lo es magnetrón sputtering reactivo. Algunos trabajos [99,100] referente a la implantación de iones de nitrógeno para reducir la resistividad por medio de la técnica MBE en  $\text{CuInSe}_2$  para la fabricación de un diodo han sido publicados. A pesar de existir poca evidencia experimental en la incorporación de nitrógeno en  $\text{CuInSe}_2$ , un antecedente que precede es referido a la facilidad que tiene el nitrógeno de reaccionar con aleaciones semiconductoras de la familia III-N:  $\text{InN}$ ,  $\text{GaAsN}$ ,  $\text{GaN}$  entre otros, cuyo efecto principal es variar la energía de la banda prohibida [103-104-105] para aplicaciones en optoelectrónica.

La necesidad de modificar la energía de la banda prohibida en  $\text{CuInSe}_2$ , tiene que ver directamente con la relación que tiene  $E_g$  y su potencial aplicación en celdas solares. Pues la cantidad máxima de fotones que puede absorber una celda solar viene determinada por dos factores: el espectro del sol y por la energía de la banda prohibida del semiconductor. Se ha comprobado que el valor óptimo de  $E_g$  para lograr la máxima eficiencia posible de conversión se sitúa en torno a 1.5 eV dando lugar a dispositivos con eficiencias hasta un máximo del 30% [28]. Debido a que el  $\text{CuInSe}_2$  posee una energía de la banda prohibida (0.96 - 1.06eV) ajustable, pero lejana con respecto al valor ideal y, conociendo los beneficios de incorporar nitrógeno en muy bajas cantidades, se preparó una serie de películas mediante la variación sistemática en el flujo de nitrógeno durante el proceso de pulverización con el fin de generar un posible corrimiento en la energía de la banda prohibida.

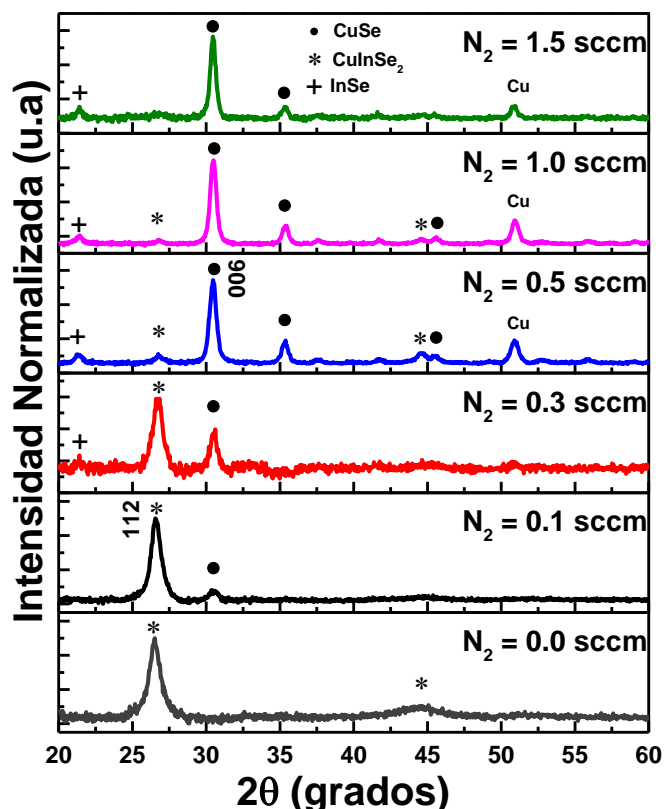


Figura 4-1. Patrones de difracción del depósito directo variando la cantidad de nitrógeno durante el depósito de las películas.

Es usual comenzar la preparación de películas delgadas en presencia de gas  $\text{Ar}^+$  para generar el plasma, introduciendo simultáneamente el gas reactivo de nitrógeno con el fin de realizar la pulverización del material en presencia de la mezcla de ambos gases. En la figura 4-1 se presentan las medidas realizadas por XRD de las 5 películas preparadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , a una potencia de depósito de 35 Watts, con una presión del orden de  $5 \times 10^{-3}$  Torr, durante 60 minutos, variando el flujo de nitrógeno que ingresa a la cámara para formar una mezcla de gases  $\text{Ar}^+/\text{N}_2$ . El flujo de nitrógeno se varió desde 0 sccm 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 hasta llegar a 1.5 sccm. Como referencia se usó la muestra de  $\text{CuInSe}_2$  crecida a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y estudiada en la sección 3-3 del capítulo anterior-. En ese caso las medidas XRD mostraron reflexiones en  $26.51^\circ$  y  $44.40^\circ$  y cuyos coeficientes de texturas calculados indicaron que la orientación preferencial fue en la dirección del plano (112) de la fase calcopirita. A medida que se va incorporando el nitrógeno durante el proceso de preparación a un flujo constante de 0.1 sccm, una fase adicional coexistiendo con la fase de  $\text{CuInSe}_2$  es identificada en la película con muy poca intensidad y según el cotejamiento con la base de datos, correspondería a una reflexión de  $\text{CuSe}$  con estructura hexagonal y, adicionalmente, de acuerdo con la tarjeta de datos JCPDS No 049-1457 con un plano asociado a la dirección (006) en  $2\theta = 30.49^\circ$ . Al incrementar la cantidad de flujo de gas de nitrógeno en la cámara de depósito desde 0.1 hasta 0.3 puede verse no sólo un aumento relativo de la fase de  $\text{CuSe}$  con respecto a la fase de  $\text{CuInSe}_2$ , sino, también, la aparición de una fase adicional muy débil y posiblemente atribuida a  $\text{InSe}$ . Cuando el flujo de nitrógeno es de 0.5 sccm una clara tendencia a debilitarse la intensidad de la reflexión asociada a  $\text{CuInSe}_2$  a medida que la fase de  $\text{CuSe}$  se hace más intensa y predominante en la película depositada, puede verse al igual que la fase adicional de  $\text{InSe}$  toma fuerza y muestra una reflexión en  $2\theta = 50.91^\circ$ . Cuando el flujo llega a 1.0 y 1.5 sccm podría decirse que una señal muy débil, pero existente de la fase de  $\text{CuInSe}_2$  y, además, de las fases asociadas a  $\text{CuSe}$  e  $\text{InSe}$  están presentes en las películas depositadas.

El tamaño de cristalito fue estimado usando la relación de Debye-Scherrer (ecuación 3-1) teniendo en cuenta el ancho instrumental del equipo y el FWHM que fue calculado para el plano (112) del  $\text{CuInSe}_2$  y el plano (006) del  $\text{CuSe}$  mediante un ajuste Lorentziano en el valor de  $2\theta$  respectivo y cuyos valores son presentados en la tabla 4-1. Una forma de

observar la correlación entre ambas fases se da mediante la comparación de sus intensidades relativas, las cuales son representadas en la figura 4-2.

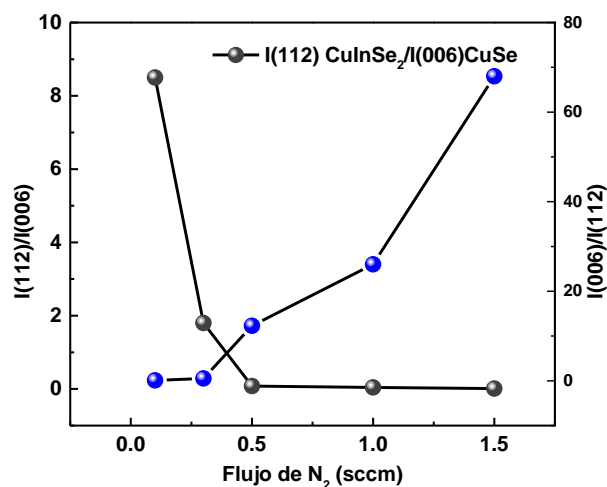


Figura 4-2. Relación de intensidades obtenidas desde el patrones de difracción para el CuInSe<sub>2</sub> y el CuSe.

Flujo N <sub>2</sub>	T.C	I <sub>hkl</sub>	T.C	I <sub>hkl</sub>
0.0	10 nm	1650	---	---
0.1	10 nm	3150	10 nm	373
0.3	12 nm	1220	14 nm	650
0.5	---	128	16 nm	1570
1.0	---	78	17 nm	2030
1.5	---	39	18 nm	2660

Tabla 4-1. Tamaño del cristalito e intensidades relativas según la dirección del plano (112) CuInSe<sub>2</sub> y (006) para CuSe en función del flujo de nitrógeno.

Aunque desde el difractograma se observa la desaparición de una fase y el surgimiento de otras a medida que el flujo de gas de nitrógeno incrementa, dicho efecto es más esclarecedor cuando se analiza por separado la variación de ambas intensidades relativas, de hecho, una disminución de la fase correspondiente a CuInSe<sub>2</sub> a medida que el flujo de gas reactivo de nitrógeno incrementa -se puede ver en la figura representada con gris-, al igual que el caso contrario con la fase de CuSe, donde un incremento de flujo de nitrógeno favorece tanto su formación como la generación de InSe, Cu y de algunos picos satélites no identificados.

Hasta ahora XRD ha manifestado que en presencia de altos flujos de nitrógeno una pérdida de la estequiometría del  $\text{CuInSe}_2$  es inevitable, evidencia que debería ser corroborada mediante la evaluación de las películas depositadas a través de medidas por EDS y XPS con el fin de conocer la cantidad atómica de cada elemento presente en la aleación y, más aún, si se desea apreciar cómo se ve afectada la transición en términos del porcentaje atómico de cada elemento. En este sentido, el área empleada en el análisis por EDS fue de  $0.5 \mu\text{m}^2$  y los resultados son mostrados en la tabla 4-2, donde se muestra cada uno de los valores del porcentaje atómico relativo de cada elemento presente en las películas pulverizadas dependientes del flujo de gas reactivo en la cámara de depósito. En la primer parte del depósito -que es la pulverización con flujo cero de nitrógeno hasta 0.1 sccm- no se aprecia ningún cambio significativo en la composición de los elementos depositados a excepción de un moderado cambio en el valor del porcentaje atómico del Se, dando señales de que el nitrógeno no muestra una aparente reacción con otro elemento, manteniéndose en la película posiblemente aglomerado, pero podría llegar a ser el facilitador de la generación de la débil señal asociada a CuSe hallada en XRD. El comportamiento observado para la composición de los átomos de *Cu* -ya se había comentado en el capítulo anterior- donde se han depositado películas deficientes en contenido de *Cu*. Ya la presencia de mayor flujo de nitrógeno de 0.3 sccm muestra un efecto total sobre la concentración atómica, debido a que favorece el incremento de *Cu*, de *In* y generando un decaimiento en el % atómico de Se. Se debe destacar que en el paso entre 0.3 y 0.5 sccm de flujo de nitrógeno se da la transición entre las fases, es decir, la fase en el plano (112) del  $\text{CuInSe}_2$  va perdiendo intensidad mientras que la fase en el plano (006) del CuSe gana en intensidad. Por lo tanto, los porcentajes atómicos del *Cu* y del *In* alcanzan su valor máximo para luego estabilizarse a la vez que el Se fluctúa aleatoriamente disminuyendo para los mayores flujos de nitrógeno usados durante el depósito de las películas. De esta manera, se considera que el nitrógeno en este caso particular actúa como un elemento de ruptura que facilita la formación de compuestos binarios como el CuSe e InSe desde el ternario  $\text{CuInSe}_2$ .

Flujo N <sub>2</sub>	Cu (at. %)	In (at. %)	Se (at. %)	N <sub>2</sub> (at. %)
0.0	16	28	56	0
0.1	14	26	50	10
0.3	30	40	22	8
0.5	24	34	28	14
1.0	23	45	13	20
1.5	23	44	16	17

Tabla 4-2. EDS de las especies pulverizadas y depositadas sobre vidrio en función del flujo de nitrógeno.

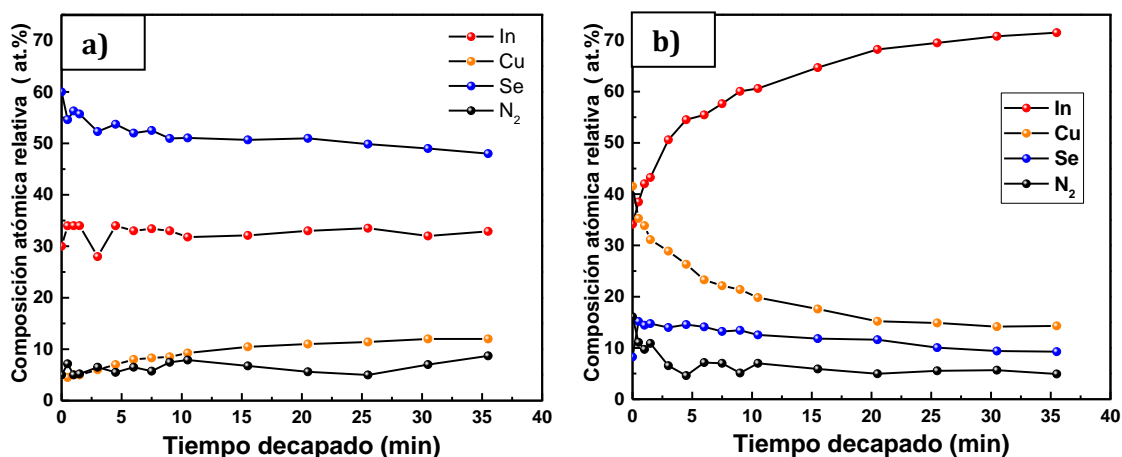


Figura 4-3. Perfil de profundidad para los flujos a) 0.1 sccm y b) 1.5 sccm respectivamente.

Un perfil de profundidad medido por XPS durante 35 minutos sobre las muestras depositadas a un flujo de nitrógeno de 0.1 sccm (figura 4-3a) y a un flujo de 1.5 sccm (figura 4-3b), permitirá confirmar el comportamiento descrito por EDS y XRD. La comparación entre ambas graficas permite diferenciar, según la cantidad de nitrógeno presente durante el depósito, el comportamiento de los elementos que componen las películas. Comenzando por la figura 4-3a podría decirse que el contenido de *Cu* se encuentra cerca al 10%, el del *In* en 32%, el de *Se* alrededor de 52% y, finalmente, el del nitrógeno próximo al 6% y todos con un alto grado de uniformidad a medida que avanza en profundidad. Caso contrario el observado en la figura 4-3b pues los valores de uniformidad no tiene ninguna convergencia clara en cuanto al porcentaje relativo de *Cu* e *In* ya que mientras el *In* aumenta a medida que se explora el interior de la película, el *Cu*

disminuye y, quizás, con el comportamiento más constante de los dos con valores cercanos al 15%. Los porcentajes atómicos asociados al Se y al *In* tienden a ser más uniformes con valores alrededor del 12 % para el Se y el 6% para el nitrógeno. Desde este último resultado queda demostrado que el nitrógeno, en concentraciones mayores de 0.3 sccm, favorece la formación de compuestos binarios como el CuSe, el InSe y, posiblemente, el  $\text{Cu}_x\text{In}_{2-x}$  (no rastreado en el difractograma) partiendo de un compuesto ternario como el  $\text{CuInSe}_2$ , lo cual ya ha sido demostrado por XRD y quedará totalmente claro al ver la figura 4-4 que expone picos del Cu2p con diferentes energías de enlace al igual que para el Se3d, demostrando aún más la influencia del nitrógeno como facilitador en la disociación de los elementos que componen el material ternario  $\text{CuInSe}_2$ , es decir, la generación de más picos para el estado atómico 2p del *Cu* y 3d del *Se* demuestra que más de un enlace está teniendo lugar bajo esas condiciones de depósito particulares que es el flujo de nitrógeno equivalente a 0.3 sccm.

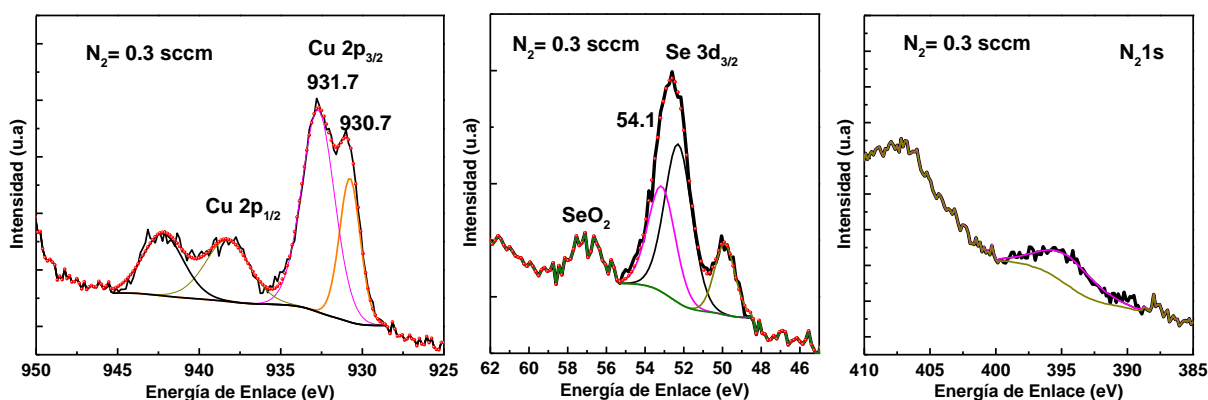


Figura 4-4. Energías de enlace del Cu2p, Se3d y el  $\text{N}_2$  a flujo de nitrógeno 0.3 sccm.

Partiendo de lo anterior, queda por analizar, puntualmente, lo que sucede cuando el flujo de nitrógeno que ingresa a la cámara de depósito y que interviene en la formación del material, su influencia no genera la disociación de los átomos que componen el material, sino, más bien, contribuye, mediante su incorporación en la película, a la modificación de las propiedades ópticas y específicamente al valor de la energía de la banda prohibida. Para corroborar esto, es necesario comparar no sólo los difractogramas del depósito con flujo nulo de nitrógeno (sólo en atmósfera de  $\text{Ar}^+$ ) sino, también, qué tanto cambia la energía de los enlaces del  $\text{CuInSe}_2$  cuando la concentración de nitrógeno es muy baja. En la figura 4-5 se establece un paralelo entre los espectros obtenidos por XPS para



ambas películas. En la parte superior de la gráfica, etiquetado con un flujo de nitrógeno igual a 0 sccm, se tienen los espectros asociados a las energías de enlace de las transiciones atómicas del Cu2p en 931.5 eV, del In3d en 444.4eV y de 54.1 eV para el Se3d [76,98]

cuya correspondencia es excelente con los valores reportados en la literatura. En la parte inferior, por otro lado, se tiene la película crecida bajo un flujo de nitrógeno equivalente a 0.1 sccm y donde se ven las transiciones debidas a los estados del Cu2p en 931.7 eV, del In3d en 444.5 eV y de 54.5 eV para el Se3d. Los valores son prácticamente idénticos en los tres casos solamente con ligeras diferencias debidas, posiblemente, a la presencia de nitrógeno durante el proceso de crecimiento o a factores experimentales externos. Adicionalmente, se demuestra la presencia del espectro asociado al nitrógeno con una señal muy débil y ruidosa, pero perceptible y además ajustada al modelo empleado en el capítulo 3 (sección 3-3), la cual ser apreciada en la figura 4-6 con valor de la energía de enlace que corresponde de manera excelente a lo reportado en la literatura para el estado del nitrógeno **N1s** en 396 eV-398.5 eV [76]. En este sentido, queda completamente demostrado, por varias técnicas de caracterización, que algunos átomos de nitrógeno se han incorporado a la película sin causar ningún efecto en la estructura calcopirita asociada al material ternario CuInSe<sub>2</sub>.

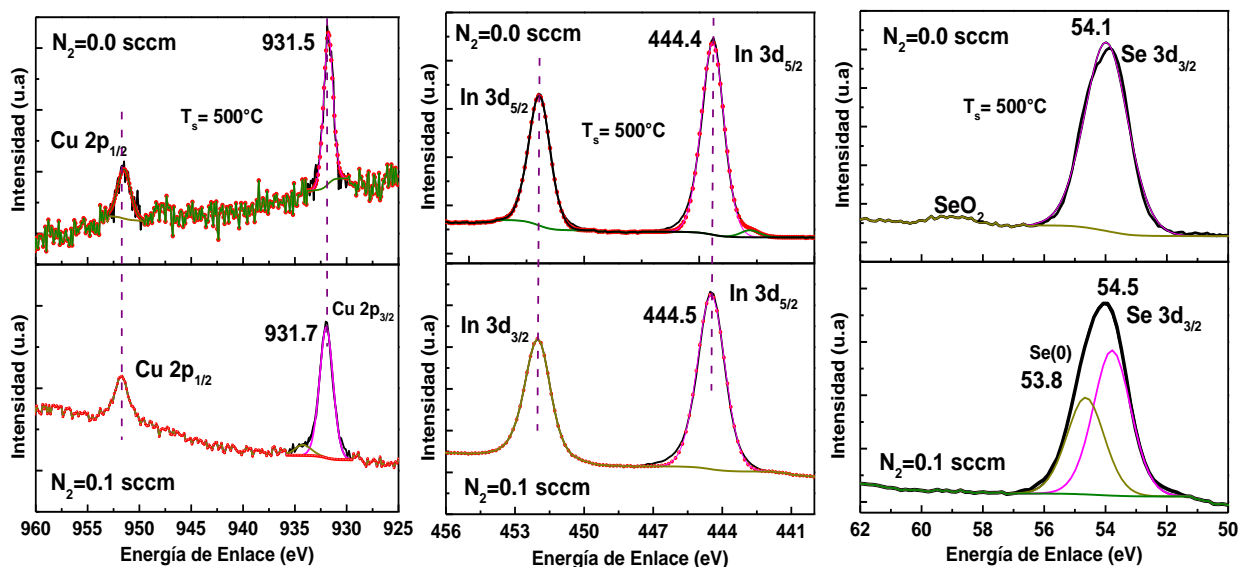


Figura 4-5. Medidas XPS a flujo de nitrógeno 0.0 y 0.1 sccm.

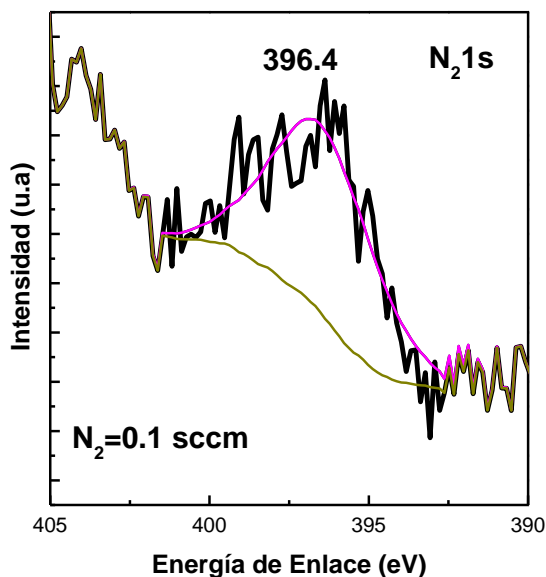


Figura 4-6. Espectro asociado a la señal del nitrógeno 1s.

Queda por evaluar las propiedades ópticas del material con el fin de demostrar si es posible que el nitrógeno, como ya se ha demostrado ampliamente en la literatura, es un elemento que permite modificar la energía de la banda prohibida de un semiconductor según la cantidad del mismo que se incorpore. De este modo, medidas de transmitancia en el UV-Visible y hasta el infrarrojo cercano fueron realizadas para determinar el valor

de la energía de la banda prohibida para todas las películas pulverizadas en función del flujo de nitrógeno y graficadas en la figura 4-7.

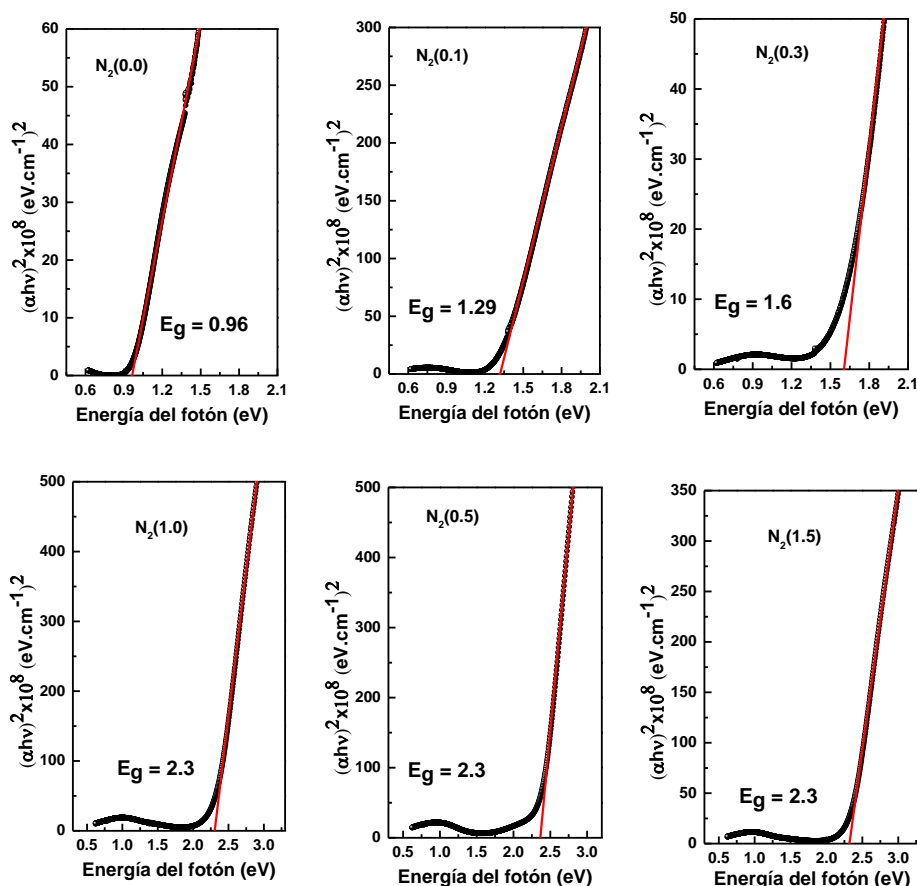


Figura 4-7. Gráfica de  $(\alpha^*h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para las muestras preparadas en una atmósfera mixta de Ar/N<sub>2</sub>.

Los valores obtenidos según la variación del flujo son de 0.96 eV en 0 sccm, de 1.3 en 0.1 sccm, de 1.6 en 0.3 sccm y de 2.3 eV para los valores comprendidos entre 0.5 - 1.5 sccm. Efectivamente, la presencia del nitrógeno durante el depósito de CuInSe<sub>2</sub> en valores superiores a 0.3 sccm induce la formación de la fase CuSe y, por tanto, el valor de la energía de la banda prohibida obtenida, pues una mezcla de fases entre CuInSe<sub>2</sub> y CuSe para cuando el flujo corresponde a 0.3 sccm podría generar una energía efectiva de la banda prohibida debido a la mezcla de 1.6 eV (sección 3-2\_depósito sobre vidrio) [101] efecto que ya ha sido interpretado desde los resultados de XRD y EDS por el hecho

de darse la transición de las fases justo para ese valor del flujo. Para valores por encima de 0.5 sccm la proporción de la fase de CuSe ya predomina con respecto a las otras fases presentes en las películas pulverizadas, hecho que también queda justificado debido a que el valor calculado para la energía de la banda prohibida en 2.3 eV corresponde a dicha fase y está en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura para CuSe [49, 102]. Por lo tanto, se ha demostrado una vez más el efecto del nitrógeno en altas concentraciones durante el depósito de las películas delgadas y, por tanto, el modo en que se relaciona con las propiedades ópticas del material. El valor obtenido de  $E_g = 0.96$  eV para la película depositada en atmósfera de gas  $Ar^+$  ya había sido determinado en la sección 3-3 y debidamente justificado como correspondiente a la fase de  $CuInSe_2$  con pocos de átomos de  $Cu$  en la superficie, hecho que puede llegar a formar una fase de  $CuIn_3Se_5$  a nivel de la superficie y, por tanto, generar vacancias de cobre ( $V_{Cu}$ ) a nivel superficial. Ahora bien, cuando se prepara la película en presencia de una mezcla de los gases  $Ar^+/N_2$  con un flujo de nitrógeno de 0.1 sccm el valor de la energía de la banda prohibida es de 1.3 eV, mostrando un evidente corrimiento de 0.34 eV desde 0.96 hasta 1.3 eV. Este efecto puede tener algunas explicaciones:

- Ningún cambio estructural desde las diferentes técnicas empleadas en este estudio muestra alguna evidencia que permita diferenciar en el volumen al  $CuInSe_2$  del  $CuIn_3Se_5$  ya que poseen características estructurales muy similares. Toma fuerza, por tanto, la formación de  $CuIn_3Se_5$  en la superficie (Raman y XPS). Además, de darse el caso de fases mezcladas en el volumen, las medidas ópticas lo manifestarían encontrando al menos dos transiciones de energía posibles, que, en el caso de estudio, solo se muestra una (figura 4-7b). En este sentido, la presencia durante el depósito de nitrógeno en muy bajas concentraciones (6 %) podría llevar a pensar que, quizás, algún átomo de nitrógeno podría ocupar cualquier ( $V_{Cu}$ ) generando, por ende, algún defecto en la red cristalina que lleve a que  $E_g$  tenga un valor de 1.3 eV.
- El depósito de la película bajo una concentración de nitrógeno equivalente a 0.1 sccm conlleva a la formación en el volumen de la fase  $CuIn_3Se_5$  cuyo valor de  $E_g$  es de 1.2 eV [93], el cual podría ser muy cercano al hallado en este trabajo. Es decir, la presencia de nitrógeno durante la pulverización induce la generación en todo el volumen de  $CuIn_3Se_5$ , teniendo el precedente de que la temperatura del

substrato influye en la cantidad de *Cu* en las películas depositadas y, por esta razón, la mezcla de gases facilita la formación de dicha fase en todo el volumen.

- Finalmente, aunque menos probable, podría darse el caso de mezcla de fases entre  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CuSe}$  observada en el difractograma XRD. En otras palabras, el depósito dado a una alta temperatura del substrato y a un flujo de 0.1 sccm no solo forman el ternario  $\text{CuInSe}_2$ , sino que inducen la presencia de una fase asociada a  $\text{CuSe}$  que, tal vez, podría contribuir al corrimiento de la energía de la banda prohibida debido a la mezcla presente por efecto del nitrógeno durante el depósito.

El estudio morfológico de las películas depositadas variando la cantidad de nitrógeno durante el proceso de preparación fue llevado a cabo mediante medidas SEM y AFM. Previo a la toma de imágenes SEM, las muestras fueron evaporadas con oro durante 5 minutos para obtener una capa conductora muy delgada a nivel superficial con el fin de facilitar la visualización de la morfología del material. Luego de dicho proceso, las imágenes SEM fueron tomadas sobre la superficie de las películas a una escala de 5  $\mu\text{m}$  para un aumento de 20 Kx, de 1  $\mu\text{m}$  para un aumento de 80 Kx y de 500 nm para una magnificación de 150 kx y son mostradas en la figura 4-8. La descripción de la superficie de las películas a medida que incrementa la cantidad de nitrógeno se hará dependiendo del flujo de nitrógeno. En primer lugar, se detallarán las imágenes desde flujo 0 hasta 0.3 sccm, en las cuales se observa una superficie altamente densa, con granos muy pequeños y, en mayor medida, presenta una superficie lisa sobre toda el área de análisis. En la imagen tomada a magnificaciones de 20 Kx (escala 5  $\mu\text{m}$ ) se puede ver la aparición de puntos blancos y suficientemente visibles tal y como se aprecia en el “*inset*” de la figura correspondiente a 0.3 sccm a una escala de 5  $\mu\text{m}$ . En segundo lugar, la ya mencionada transición entre las fases  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CuSe}$  dada entre los flujos de 0.3 y 0.5 sccm muestra un cambio abrupto en la morfología, pues desde una superficie altamente densa, lisa y compacta a un flujo de 0.3 sccm hacia una superficie igualmente compacta y densa, pero completamente rugosa en toda el área analizada, manteniendo sin muchas variaciones apreciables a media que la cantidad de flujo aumenta.

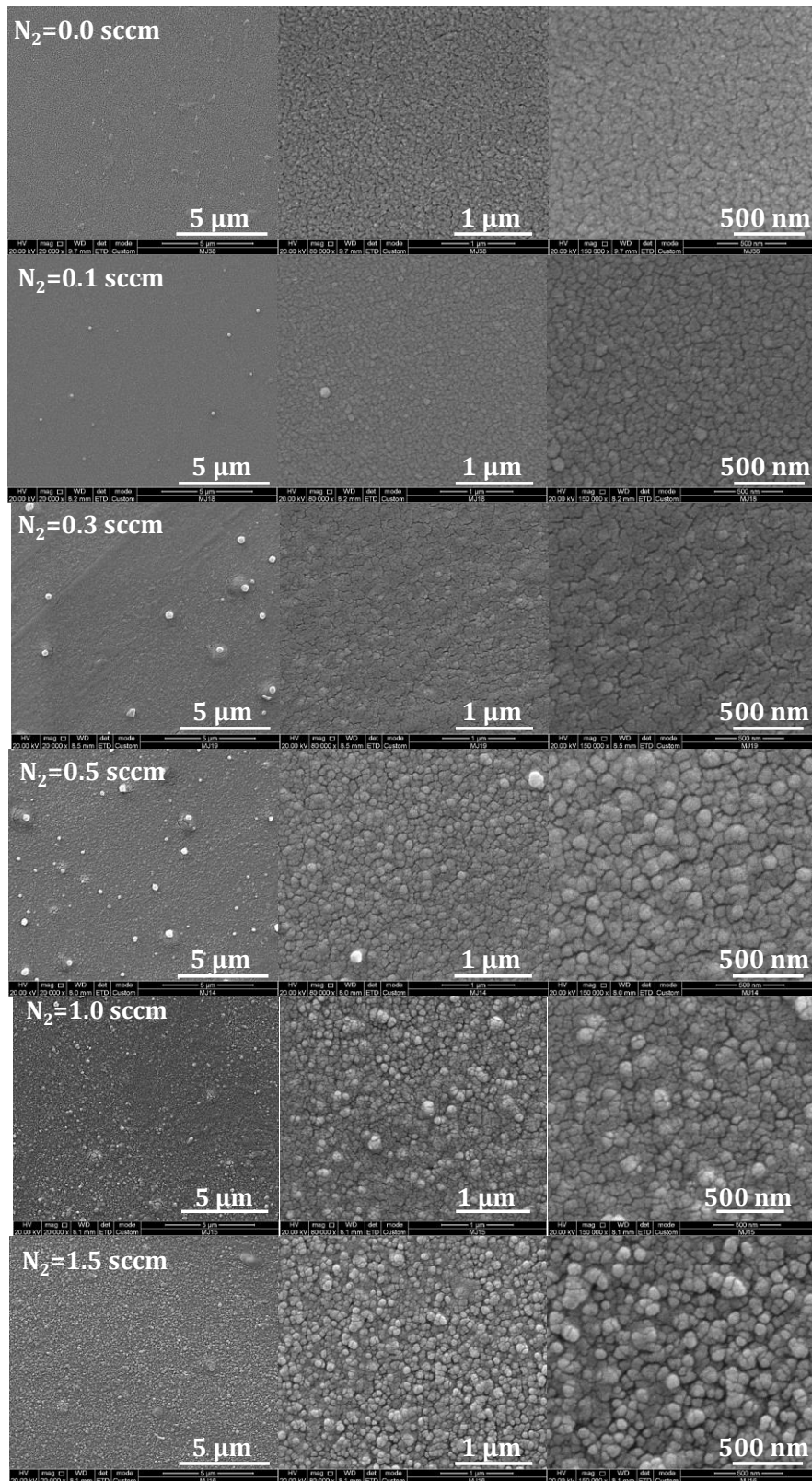


Figura 4-8. Micrografías SEM de las muestras crecidas con nitrógeno.

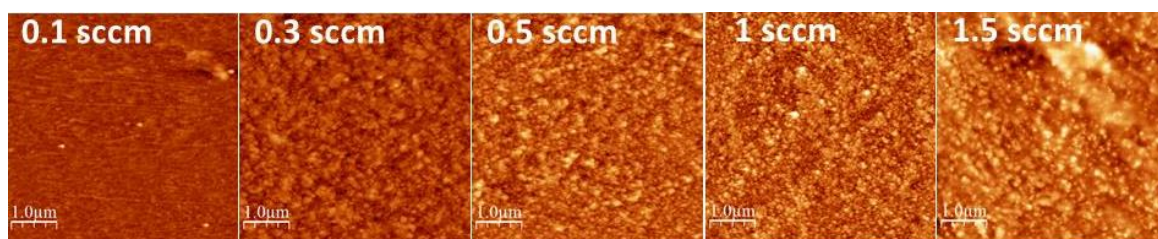


Figura 4-9. Medidas AFM sobre las muestras impurificadas con nitrógeno.

Una manera de medir la rugosidad y de analizar cuantitativamente el cambio debido al incremento del flujo de nitrógeno se realizó mediante medidas AFM y cuyas imágenes se enseñan en la figura 4-9 y desde donde se extrajeron los valores de rugosidad mostrado en la tabla 4-3. Un cambio en la rugosidad puede verse en imágenes y los valores de la misma en la tabla en función del flujo. Sólo es necesario un cambio en la cantidad de nitrógeno, 0.1 – 0.3 para que los valores de rugosidad lleguen a ser dos veces más grandes y continuar aumentando con el flujo, paulatinamente, indicando que la fase de CuSe (dato extraído desde XRD) posiblemente está en mayor proporción con respecto a las otras fases.

Flujo N <sub>2</sub> (sccm)	Rugosidad (nm)
0.1	3.083
0.3	6.805
0.5	8.903
1	7.795
1.5	10.651

Tabla 4-3. Porcentaje atómico relativo de las especies pulverizadas y depositadas sobre vidrio en función del flujo de nitrógeno.

Finalmente, se aprecian dos tipos de comportamientos bien diferenciados según la cantidad de flujo de gas de nitrógeno durante la preparación de las películas. Por un lado, queda demostrado que el nitrógeno en concentraciones mayores de 0.3 sccm favorece la formación de compuestos binarios como el CuSe, el InSe y, posiblemente, el  $\text{Cu}_x\text{In}_{2-x}$  evidenciando aún más la influencia del nitrógeno como facilitador en la disociación de los elementos que componen el material ternario  $\text{CuInSe}_2$ . Por el otro lado, queda completamente demostrado –además por varias técnicas de caracterización– que algunos átomos de nitrógeno se han incorporado a la película sin causar ningún efecto en la estructura calcopirita asociada al material ternario  $\text{CuInSe}_2$  induciendo un corrimiento en la energía de la banda prohibida de 0.96 eV para flujo 0 sccm hasta 1.3 eV para un flujo de 0.1 sccm. Por otro lado, la cantidad de nitrógeno que ingresa a la cámara de depósito interviene en la formación y en la morfología a nivel superficial, la cual mediante medidas SEM y AFM confirman un aumento de casi el doble para un cambio de 0.1 – 0.3 sccm manteniendo luego un cambio más monótono a medida que ingresa más nitrógeno a la cámara.



## 5. Conclusiones, perspectivas y trabajo a futuro

### 5.1 Conclusiones

Las siguientes conclusiones sobre el estudio de la influencia del método de depósito hacia la obtención del material ternario  $\text{CuInSe}_2$  serán presentadas a continuación.

La variación sistemática de los diferentes parámetros del proceso y la correspondiente caracterización de las películas pulverizadas han revelado que:

1. La técnica magnetrón sputtering rf permitió la formación del semiconductor binario  $\text{CuSe}$  mediante el depósito directo de sus especies atómicas mostrando un alto grado de cristalinidad con una naturaleza policristalina y estructura hexagonal. Adicionalmente, se obtuvo una dependencia entre el tamaño de los cristales y la potencia rf empleada para su crecimiento, formando cristales de 30 y 35 nm respectivamente. Se encontró además que la energía de la banda prohibida es de 2.13 eV y que todos los resultados obtenidos desde la caracterización están buen acuerdo con los valores reportados en la literatura.
2. Las evidencias mostraron que la forma de depósito usando el arreglo experimental a través de la pulverización capa a capa del blanco que contiene  $\text{In}$  sobre vidrio y posteriormente, con el blanco que contiene  $\text{CuSe}$  sobre la capa de  $\text{In}$  hasta formarse el arreglo vidrio/ $\text{In}/\text{CuSe}$ , permiten formar la fase de  $\text{CuInSe}_2$  pero coexistiendo con múltiples fases. El tratamiento térmico llevado a cabo durante 30 minutos a 500 °C en presencia de una atmósfera controlada de gas  $\text{Ar}^+$ , permitió establecer que la cantidad de iones de  $\text{Ar}^+$  presentes durante el tratamiento térmico y el valor de la temperatura, pueden llegar a ser indicadores hacia la formación del ternario puro, pues entre más iones de  $\text{Ar}^+$  interactuaban con la película menos fases secundarias llegan a coexistir con  $\text{CuInSe}_2$ . Adicionalmente, es importante considerar

que la cantidad de átomos de *In* difundidos en la película de CuSe o viceversa son insuficientes para formar CuInSe<sub>2</sub> sin fases adicionales, pues la formación de dichas fases entra en detrimento con miras en potencializar su implementación como absorbente en una celda solar.

El estudio de la influencia por Co-depósito de los *targets* CuSe e *In* hacia la formación de CuInSe<sub>2</sub> con una fuerte influencia del sustrato ha revelado que:

3. La pulverización simultánea de las especies atómicas que componen los dos blancos (*CuSe* e *In*) mediante Co-Sputtering rf pueden llegar posiblemente a formar películas en forma de multicapas con diferentes composiciones. Una de las capas es de naturaleza policristalina CuInSe<sub>2</sub>, con una energía de la banda prohibida alrededor de 1.05 – 1.0 eV, mientras que las otras capas son formadas por mezclas homogéneas de CuInSe<sub>2</sub> + In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con energías muy grandes que van a depender de la porción de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en la mezcla. Todos los resultados son consistentes con las medidas realizadas por las técnicas de caracterización Raman, XPS y XRD.
4. La temperatura del sustrato como medio de control para las propiedades de las películas pulverizadas ha permitido evidenciar que la más alta temperatura de depósito usada en el vidrio y específicamente 650 °C puede llegar a inducir defectos estructurales y morfológicos que conllevan al deterioro morfológico debido al punto de ablandamiento del vidrio y, por tanto, un desacoplamiento entre la películas de naturaleza policristalina y la naturaleza amorfa del vidrio.
5. La variación sistemática de la temperatura y el uso de *CuSe* e *In* como *blancos* para el depósito sobre vidrio da lugar a películas con un contenido deficiente en *Cu* y rico en átomos de *In*, debido a que la temperatura del sustrato y el sustrato mismo influyen la formación de fases secundarias de InSe amorfo y mezcladas de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - CuInSe<sub>2</sub> que, adicionalmente, generan la presencia de defectos y deformaciones evidentes en las medidas Raman y en los valores de la energía de la banda prohibida obtenidos a partir de los resultados de transmitancia.

6. El uso de silicio cristalino como sustrato ha permitido confirmar la generación de películas con bajo contenido de  $Cu$ , pero con valores constantes en el contenido de  $In$  y  $Se$  en las películas a diferencia de aquellas depositadas sobre vidrio, permitiendo demostrar que el sustrato puede llegar a inducir la presencia de fases secundarias durante la pulverización de las películas. Además, cabe aclarar que desde los resultados del  $Si$  como sustrato para el depósito de  $CuInSe_2$  por Co-depósito usando  $CuSe$  e  $In$  se demuestra su favorabilidad para obtener posiblemente  $CuIn_3Se_5$  puro. Lo anterior también permite concluir que el material ternario y motivo de este estudio se forma con más facilidad sobre sustrato cristalinos.

El estudio de la influencia del depósito directo de  $CuInSe_2$  hacia la formación del ternario estequiométrico ha permitido determinar que:

7. La variación sistemática de la temperatura mediante el depósito directo por medio de magnetrón sputtering y usando un blanco que contiene  $CuInSe_2$ , ha permitido determinar que existe una temperatura umbral (200 °C) para obtener  $CuInSe_2$  policristalino, estequiometría ideal, con el microestrés más pequeño y una morfología de la superficie bastante densa, sin vacíos evidentes entre las fronteras de los granos, que podrían ser las condiciones de depósito ideales para emplearse como material absorbente e integrarse en una celda solar.

8. La temperatura del sustrato influencia la cantidad de átomos de  $Cu$  en las películas obtenidas por medio del depósito directo desde un blanco que contiene el ternario. En efecto, a mayor temperatura más vacancias de  $Cu$  ( $V_{Cu}$ ) presentes en la superficie del material tienen lugar, hecho que ha sido demostrado por XPS. Sin embargo, a pesar de la falta de átomos de  $Cu$  en las películas pulverizadas en este estudio, se ha demostrado que  $E_g$  parece no depender de tal efecto y, por tanto, de la temperatura de depósito. Esta conclusión toma fuerza desde los resultados Raman ya que en todos los casos se ve el modo principal A1 asociado a  $CuInSe_2$  como la señal predominante mientras que la señal en  $150\text{ cm}^{-1}$  y asociada según la literatura a películas con defectos ordenados (OVC) es muy débil, pero existente y más visible en las películas pulverizadas a las más altas temperaturas, quedando completamente demostrado la formación de ( $V_{Cu}$ ) en la superficie del material.

*El estudio de la influencia en la incorporación de nitrógeno durante el depósito directo de CuInSe<sub>2</sub> hacia la modificación de la energía de la banda prohibida ha permitido concluir que:*

9. Dos tipos de comportamientos bien diferenciados según la cantidad de flujo de gas de nitrógeno durante la pulverización de las películas han sido encontrados. Por un lado, queda demostrado que el nitrógeno en concentraciones mayores de 0.3 sccm favorece la formación de compuestos binarios como el CuSe, el InSe y, posiblemente, el Cu<sub>x</sub>In<sub>2-x</sub> evidenciando aún más la influencia del nitrógeno como facilitador en la disociación de los elementos que componen el material ternario CuInSe<sub>2</sub>. Por el otro lado, queda completamente demostrado y por varias técnicas de caracterización que algunos átomos de nitrógeno se han incorporado a la película sin causar ningún efecto en la estructura calcopirita asociada al material ternario CuInSe<sub>2</sub> induciendo un corrimiento en la energía de la banda prohibida de 0.96 eV para flujo 0 sccm hasta 1.3 eV para un flujo de 0.1 sccm.

10. La cantidad de nitrógeno que ingresa a la cámara de depósito interviene en la formación y, por ende, en la morfología a nivel superficial, la cual mediante medidas SEM y AFM confirman un aumento de casi el doble para un cambio de 0.1 – 0.3 sccm manteniendo luego un cambio más monótono a medida que ingresa más nitrógeno a la cámara.

11. Una transición de fases tiene lugar entre el máximo de intensidad para CuInSe<sub>2</sub> y la fase de CuSe que coexiste como consecuencia del nitrógeno presente en la pulverización.

## 5.2 Perspectivas y trabajo a futuro

- Se recomienda preparar un nuevo conjunto de muestras sobre substratos de Mo usando blancos de CuSe e In a una  $T_s = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  con el fin de realizar una confirmación de la influencia del substrato en la formación de  $\text{CuInSe}_2$ .
- Crear un conjunto de muestras partiendo desde un solo blanco sobre substratos de Mo con el fin de hacer un estudio comparativo.
- Fabricar la celda solar en base a  $\text{CuInSe}_2$  (Glass/Mo/ $\text{CuInSe}_2$ /ZnS/ZnO:Al) depositando la serie de capas obtenidas con las condiciones de depósito óptimas.
- Intentar estudiar el efecto del nitrógeno sobre la energía de la banda prohibida sobre substrato de Mo con el fin de determinar el efecto y la causa que lo genera cuando se pulveriza el material por medio de magnetrón sputtering reactivo con flujo mínimos de nitrógeno.

## A. Anexo: Método de Williamson Hall

El micro-estrés y tamaño de los cristalitos en las películas pulverizadas fueron calculados usando el método *Williamson-Hall*:

$$\text{FWHM} \times \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (3-2)$$

Donde  $k$  es un factor geométrico  $\sim 0.9$  para una forma esférica,  $\lambda$  (1.54059 Å) es la longitud de onda de la radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $D$  es el tamaño del cristalito, FWHM es el ancho efectivo a media altura de la máxima intensidad,  $\theta$  es el ángulo de difracción en el cual la reflexión aparece y  $\varepsilon$  corresponde al micro-estrés. Los ajustes de los datos extraídos desde los difractogramas son mostrados a continuación para las muestras depositadas sobre vidrio y Silicio y analizadas en la sección 3-3.

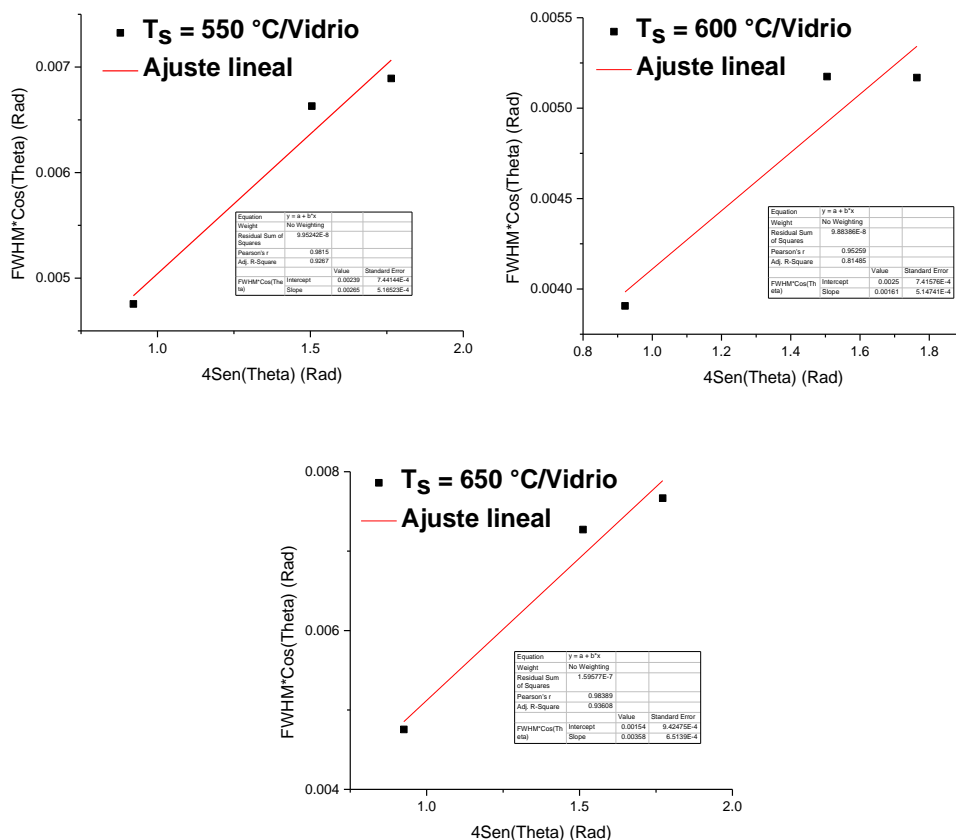


Figura 6-1. Ajuste lineal variando la temperatura del sustrato (vidrio).

Silicio

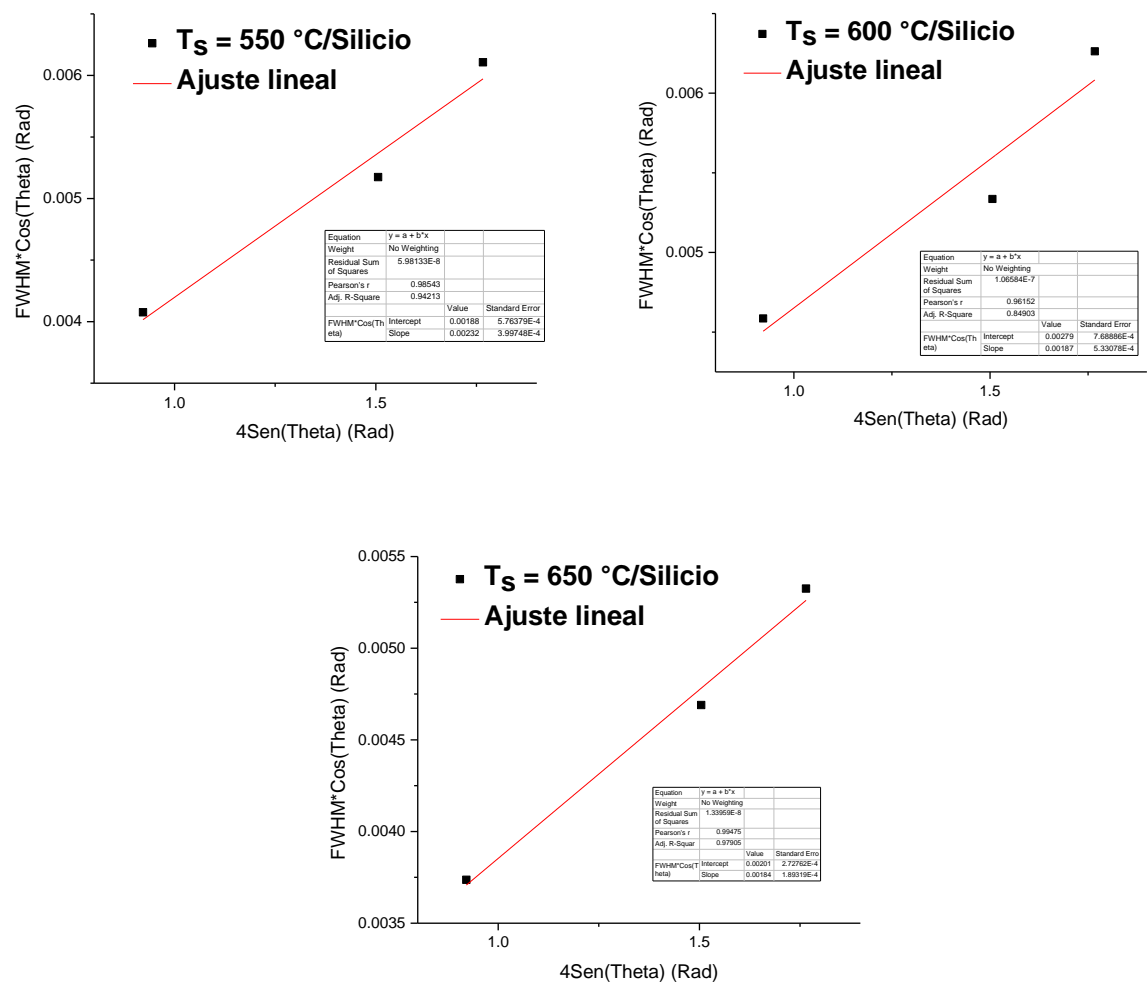


Figura 6-2. Ajuste lineal variando la temperatura del sustrato (silicio).

## B. Anexo: Ajustes XPS

Una técnica de modelamiento de datos por medio de una envolvente se usó para realizar la cuantificación sumada a las reglas ya mencionadas en la sección sobre la selección de las áreas asociadas a una transición dada, donde no sólo aplica para la información de elementos de manera individual, sino para la información de los estados químicos en sí mismos. Típicamente un espectro XPS incluye múltiples transiciones para cada elemento lo que hace necesario construir un modelamiento de picos por medio de un conjunto de líneas de la forma Gaussiana-Lorentzianas y para algunos casos implicados

En este anexo se muestran imágenes de las impresiones de pantalla asociados al software CASA XPS que se usó para realizar la cuantificación del % atómico relativo de cada compuesto que conformaron las películas pulverizadas y mostradas en el capítulo 3-sección 3-3 en función de la temperatura del substrato con los ajustes respectivos de las envolventes implícitas para los resultados mostrados a lo largo de la sección 3-3.

$T_s = 100^\circ\text{C}$

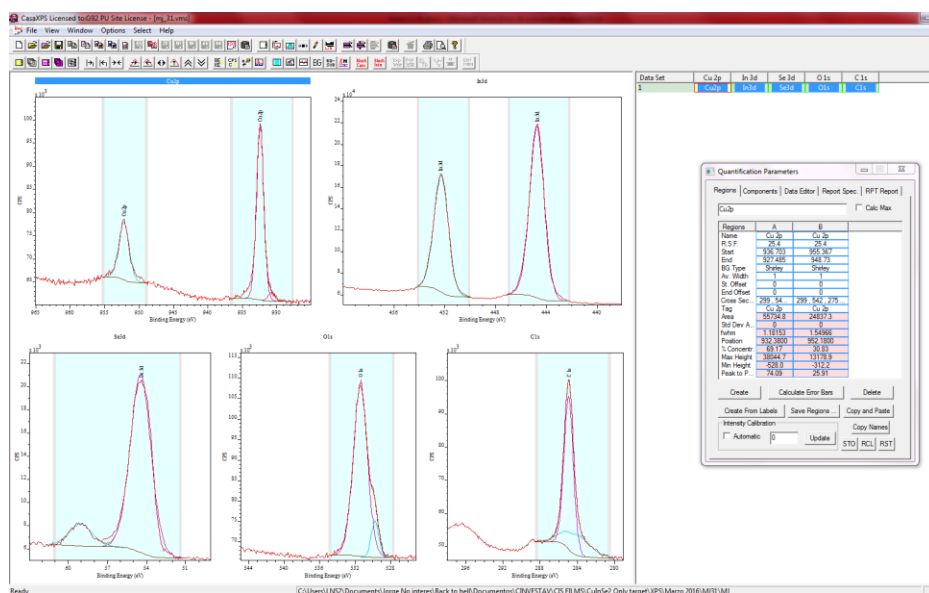


Figura 6-3. Ajuste de la de la forma Gaussiana-Lorentziana para el análisis XPS.





## C. Anexo: Publicaciones y congresos

### Artículos de este trabajo

- J. I. Montes-Monsalve et al, "Optical and Structural Study of CuSe and CuSe/In Thin Films", *21st Lat. Am. Symp. Solid State Phys.*, vol. 480, 2014.
- J. I. Montes-Monsalve et al, "Characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films obtained by RF magnetron co-sputtering from CuSe and in targets", *Chalcogenide Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 381–388, 2016.

### Otros Artículos publicados durante el estudio

- Design of the TCO (ZnO:Al) thickness for glass/TCO/CdS/CIGS/Mo solar cells" *Journal Of Physics D-Applied Physics* (2016)
- Design of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs/In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>As triple junction solar cells with anti-reflective coating, *Journal Materials Science in Semiconductor Processing* (2015).

### Ponencias internacionales

- Tratamiento térmico de una bicapa de In/CuSe crecida mediante magnetron sputtering r.f, V congreso nacional de ingeniería física (2016)
- Co-Sputtering and characterization of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films for Solar Cells, XIV Brazilian MRS meeting area of Materials and devices for solar energy conversion. Center of conventions south America, Rio de Janeiro (2015)
- InGaAs layers obtained by magnetron Co-sputtering, International congress on applications of nanotechnology, IPN México d.f México (2014)
- CuInSe<sub>2</sub> thin film grown on Si<sub>(100)</sub> and glass substrates via magnetron sputtering r.f 21th international symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials (ismanam) (2014)
- Optical and structural study of CuSe and CuSe/In thin films 21th latin american symposium on solid state physics (slafes 2013)
- Estudio preliminar de capas de In/CuSe obtenidas por Magnetron sputtering XXV CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA, Armenia, Quindío (2013)

## 6. Bibliografía

- [1] B. AE, “Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences . Série B”, *Comptes rendus Hebd. des séances Académie des Sci. Série B*, vol. 1, p. 650, 1839.
- [2] A. Shah, A. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsch, and H. Keppner, “Photovoltaic Technology : The Case for Thin-Film Solar Cells”, *Science* (80-. ), vol. 285, no. July 1999, pp. 692–699, 1999.
- [3] T. Markvart and L. Castaner, *Solar cells: materials, manufacture and operation*, vol. 46, no. 3. Elsevier, 2004.
- [4] E.-W. Lee, B.-S. Kim, S.-H. Lee, S.-W. Park, and Y.-S. Lee, “Characteristics of CuInSe<sub>2</sub> Superstrate Thin Film Solar Cell with Various Back Electrodes”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 565, no. 1, pp. 159–166, 2012.
- [5] O. Meglali, N. Attaf, A. Bouraiou, J. Bougdira, M. S. Aida, and G. Medjahdi, “Chemical bath composition effect on the properties of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films”, *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 303–307, 2014.
- [6] L. Djellal, B. Bellal, and M. Trari, “Hydrogen production over CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> /WO<sub>3</sub> heterojunction”, vol. 6, pp. 46–54, 2011.
- [7] J. Ramkumar, S. Ananthakumar, and S. Moorthy Babu, “Hydrothermal synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> nanoparticles using ethylenediamine as capping agent”, *Sol. Energy*, vol. 106, pp. 177–183, 2014.
- [8] J. Liu, D. Zhuang, H. Luan, M. Cao, M. Xie, and X. Li, “Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> quaternary target”, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 2, pp. 133–138, 2013.
- [9] K. T. R. Reddy, I. Forber, R. W. Miles, M. J. Carter, and P. K. Dutta, “Growth of high-quality CuInSe<sub>2</sub> films by selenising sputtered Cu – In bilayers using a closed graphite box”, *Mater. Lett.*, vol. 37, no. September, pp. 57–62, 1998.
- [10] J. Müller, J. Nowoczin, and H. Schmitt, “Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe<sub>2</sub>”, *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 364–370, 2006.
- [11] U. P. Singh and S. P. Patra, “Progress in polycrystalline thin-film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells”, *Int. J. Photoenergy*, vol. 2010, 2010.
- [12] V. S. Saji, I. H. Choi, and C. W. Lee, “Progress in electrodeposited absorber layer for CuIn<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (CIGS) solar cells”, *Sol. Energy*, vol. 85, no. 11, pp. 2666–2678, 2011.
- [13] J. Li *et al.*, “Electrodeposition and characterization of copper bismuth selenide semiconductor thin films”, *Electrochim. Acta*, vol. 87, no. 2010, pp. 153–157, 2013.
- [14] J. Zhou, G.-Q. Bian, Q.-Y. Zhu, Y. Zhang, C.-Y. Li, and J. Dai, “Solvothermal crystal growth of CuSbQ<sub>2</sub> (Q=S, Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure”, *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 2, pp. 259–264, 2009.

- [15] A. J. Zhou *et al.*, “One-step synthesis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber layers by magnetron sputtering from a single quaternary target”, *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6068–6074, 2012.
- [16] B. Munir and R. Wibowo, “One Step Deposition of Cu(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Thin Films by RF Magnetron Sputtering”, *J. Ceram. ...*, vol. 8, no. 4, pp. 252–255, 2007.
- [17] B. J. Stanbery, “Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices”, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 27, no. January, pp. 73–117, 2002.
- [18] P. J. J. Kelly and R. D. D. Arnell, “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications”, *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [19] J. A. Frantz *et al.*, “Characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization”, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 519, no. 22, pp. 000364–000367, 2011.
- [20] H.-R. Hsu, S.-C. Hsu, and Y. S. Liu, “Improvement of Ga distribution and enhancement of grain growth of CuInGaSe<sub>2</sub> by incorporating a thin CuGa layer on the single CuInGa precursor”, *Sol. Energy*, vol. 86, no. 1, pp. 48–52, 2012.
- [21] J. I. Pankov, *Optical Processes in Semiconductors by Pankov, Jacques I.: Prentice-Hall Hardcover, Signed by Author(s) - BookDepart*. New York:Dover, 1971.
- [22] A. M. Fox, “Optical Properties of Solids.” 2001.
- [23] J. Singleton, “Band Theory and Electronic Properties of Solids.” p. 62, 2001.
- [24] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005.
- [25] D. M. Mattox, *Deposition ( PVD ) Processing Second edition Dedication To my wife Vivienne*. 2009.
- [26] A. Goetzberger and V. U. Hoffmann, *Photovoltaic solar energy generation*. Springer, 2010.
- [27] M. A. Green, *Solar Cells. Operating Principles, Technology and System Applications*. Englewood Cliffs, NJ : Prentice-Hall, 1992.
- [28] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells”, *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [29] U. Rau and H. W. Schock, “Chapter IC-3 – Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells”, in *Solar Cells*, 2013, pp. 261–304.
- [30] H. A. E. Neuman H, Perl B. , Adul-Hussein N.A.K, Tomlinson R.D, “Optical Properties of CuInSe<sub>2</sub> Thin Films Prepared by R.F. Sputtering”, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 4, pp. 469–474, 1982.
- [31] I. Mártil, J. Santamaria, G. G. Diaz, and F. S. Quesada, “Structural, electrical, and optical properties of CuGaSe<sub>2</sub> rf sputtered thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 1, p. 189, 1990.
- [32] G. Massé, “Luminescence of CuGaS<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 2, p. 930, 1985.

- 
- [33] I. Aksenov and K. Sato, "Visible photoluminescence of Zn-doped  $\text{CuAlS}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 9, p. 1063, 1992.
- [34] J. L. Shay, J. H. Wernick, and J. R. Pamplin, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*. Pergamon Press, 1977.
- [35] E. Ghorbani *et al.*, "Hybrid-Functional Calculations on the Incorporation of Na and K Impurities into the  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  Solar-Cell Materials", *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 45, pp. 25197–25203, 2015.
- [36] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, "Piezoelectric nonlinear optic  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CdGeAs}_2$ : Crystal structure, chalcopyrite microhardness, and sublattice distortion", *J. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 3, p. 1140, 1974.
- [37] D. Abou-Ras *et al.*, "Impact of the Ga concentration on the microstructure of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 135–137, 2008.
- [38] H. Neumann and H., "Optical properties and electronic band structure of  $\text{CuInSe}_2$ ", *Sol. Cells (ISSN 0379-6787)*, vol. 16, Jan.-Feb. 1986, p. 317-333., vol. 16, pp. 317–333, 1986.
- [39] L. Gütay *et al.*, "Feedback mechanism for the stability of the band gap of  $\text{CuInSe}_2$ ", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 4, pp. 1–5, 2012.
- [40] P. Y. Lin and Y. S. Fu, "Fabrication of  $\text{CuInSe}_2$  light absorption materials from binary precursors via wet chemical process", *Mater. Lett.*, vol. 75, pp. 65–67, 2012.
- [41] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, and H. Katayama-Yoshida, "Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor", *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 16, pp. 9642–9656, 1998.
- [42] E. Korhonen *et al.*, "Vacancy defects in epitaxial thin film  $\text{CuGaSe}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$ ", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 6, pp. 1–5, 2012.
- [43] W. J. Yin, Y. Wu, R. Noufi, M. Al-Jassim, and Y. Yan, "Defect segregation at grain boundary and its impact on photovoltaic performance of  $\text{CuInSe}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 19, pp. 2–6, 2013.
- [44] D. Regesch *et al.*, "Degradation and passivation of  $\text{CuInSe}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 11, 2012.
- [45] B. Yin and C.-G. Lou, "Carrier transportation in polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  thin films with Cu-deficient grain boundaries", *Rare Met.*, vol. 34, no. 7, pp. 510–516, 2015.
- [46] T. Irie *et al.*, "Electrical Properties of p- and n-Type  $\text{CuInSe}_2$  Single Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 7, pp. 1303–1310, Jul. 1979.
- [47] C. Stephan, "Structural trends in off stoichiometric chalcopyrite type compound semiconductors", p. 213, 2011.
- [48] U. Mishra, *Semiconductor device physics and design*. Springer, 2014.
- [49] Y.Q. Liu *et al.*, "Facile Microwave-Assisted Synthesis of Klockmannite  $\text{CuSe}$  Nanosheets and Their Exceptional Electrical Properties", *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 699–712, Aug. 2014.

- [50] V. Milman, "Klockmannite CuSe: Structure, properties and phase stability from ab initio modeling", *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 58, no. 3 PART 2, pp. 437–447, 2002.
- [51] Landolt-Börnstein and P. Paufler, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*. 1994.
- [52] S. T. Lakshmikumar and A. C. Rastogi, "Selenization of Cu and in Thin-Films for the Preparation of Selenide Photo-Absorber Layers in Solar-Cells Using Se Vapor Source", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 32, no. 1, pp. 7–19, 1994.
- [53] M. Fadel, S. A. Fayek, M. O. Abou-Helal, M. M. Ibrahim, and A. M. Shakra, "Structural and optical properties of SeGe and SeGe<sub>x</sub> (X = In, Sb and Bi) amorphous films", *J. Alloys Compd.*, vol. 485, no. 1–2, pp. 604–609, 2009.
- [54] V. S. Gurin, A. A. Alexeenko, S. A. Zolotovskaya, and K. V. Yumashev, "Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 26, no. 5–7, pp. 952–955, 2006.
- [55] C. Heske *et al.*, "Preparation and termination of well-defined CdTe(100) and Cd(Zn)Te(100) surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 8, p. 1022, 1997.
- [56] A. M. Hermann and L. Fabick, "Research on polycrystalline thin-film photovoltaic devices", *J. Cryst. Growth*, vol. 61, no. 3, pp. 658–664, 1983.
- [57] L. E. Oikkonen, M. G. Ganchenkova, A. P. Seitsonen, and R. M. Nieminen, "Redirecting focus in CuInSe<sub>2</sub> research towards selenium-related defects", *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 86, no. 16, pp. 1–5, 2012.
- [58] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulovic, "Pathways for solar photovoltaics", *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1200–1219, 2015.
- [59] P. Jackson *et al.*, "Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%", *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 28–31, 2015.
- [60] S. Frontier, "solar frontier\_high efficiency." 2015.
- [61] M. A. Contreras *et al.*, "Wide Bandgap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with improved energy conversion efficiency", *Prog. Photovolt Res. Appl.*, vol. 15, no. February 2013, pp. 659–676, 2007.
- [62] M. A. Contreras *et al.*, "SHORT COMMUNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cells", *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 13, no. 3, pp. 209–216, May 2005.
- [63] G. S. Jung, S. H. Mun, D. Shin, R. B. V Chalapathy, B. T. Ahn, and H. Kwon, "Fabrication of a smooth, large-grained Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film using a Cu/(In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> stacked precursor at low temperature for CIGS solar cells", *RSC Adv.*, vol. 5, no. 10, pp. 7611–7618, 2015.
- [64] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, and R. Kniese, "Highly efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation process", *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2111–2114, 2009.

- 
- [65] X. L. Zhu, Y. M. Wang, Z. Zhou, A. M. Li, L. Zhang, and F. Q. Huang, “13.6%-efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell with absorber fabricated by RF sputtering of (In,Ga)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and CuSe targets”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, pp. 140–143, 2013.
  - [66] T. Ono, T. Kenmotsu, and T. Muramoto, *Simulation of the Sputtering Process*. 2008.
  - [67] S. Rossmagel, “Sputtering and Sputter Deposition”, *Handb. Thin-Film Depos. Process. Technol.*, pp. 319–348, 2001.
  - [68] A. Physics, “Topics in Applied Physics Volume 110 Sputtering by particle bombardement”, vol. 110, 2007.
  - [69] J. B. H. Richard Haight, F. M. Ross, “Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization”, 2012.
  - [70] O. Volobujeva *et al.*, “SEM analysis and selenization of Cu-In alloy films produced by co-sputtering of metals”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 11–14, 2009.
  - [71] C. Jeong and J. H. Kim, “Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cell with selenization of double layered precursors from Cu<sub>2</sub>Se and In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> binary,” *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 660–664, 2014.
  - [72] Y. Z. Li, X. D. Gao, C. Yang, and F. Q. Huang, “The effects of sputtering power on optical and electrical properties of copper selenide thin films deposited by magnetron sputtering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 505, no. 2, pp. 623–627, 2010.
  - [73] Bercha, Rushchanskii, Kharkhalis, and Sznajder, “STRUCTURE SIMILARITY AND LATTICE DYNAMICS OF InSe AND In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> CRYSTALS”, *Condens. Matter Phys.*, vol. 3, no. 4, p. 749, 2000.
  - [74] H. B. Xie, W. F. Liu, X. Y. Li, F. Yan, G. S. Jiang, and C. F. Zhu, “Preparation of CuInSe<sub>2</sub> thin films by selenization of co-sputtered Cu-In precursors using rapid thermal processing”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 2, pp. 475–482, 2013.
  - [75] G. K. Williamson and W. H. Hall, “Discussion of the Theories of Line Broadening”, *Acta Metall.*, vol. 1, p. 22, 1953.
  - [76] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenber, “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, p. 192, 1979.
  - [77] S. R. Suryawanshi *et al.*, “Vapour–liquid–solid growth of one-dimensional In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanostructures and their promising field emission behaviour”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 80, pp. 65274–65282, 2015.
  - [78] H. Seyama, M. Soma, and B. K. G. Theng, “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of CuInSe<sub>2</sub>”, *Handb. Clay Sci.*, vol. 5, no. 16, pp. 161–176, 2013.
  - [79] Y. J. Chu and C. H. Ho, “Amorphous effect on the advancing of structural-phase transition in In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> polycrystalline layers”, *4th Int. Symp. Next-Generation Electron. IEEE ISNE 2015*, pp. 1–8, 2015.
  - [80] I. Watanabe and T. Yamamoto, “Electrical and structural properties of amorphous in-se

- films prepared by flash evaporation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 10 R, pp. 1282–1287, 1985.
- [81] S. Marsillac, A. M. Combet-Marie, J. C. Bernède, and A. Conan, “Experimental evidence of the low-temperature formation of  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films obtained by a solid-state reaction”, *Thin Solid Films*, vol. 288, no. 1–2, pp. 14–20, 1996.
- [82] A. B. Rodriguez-Navarro, “Model of texture development in polycrystalline films growing on amorphous substrates with different topographies”, *Thin Solid Films*, vol. 389, no. 1–2, pp. 288–295, 2001.
- [83] B. D. Cullity, “Elements of X-RAY DIFFRACTION” p. 555, 1978.
- [84] T. R. Finlayson, W. Reichardt, and H. G. Smith, “Lattice dynamics of CuAu-ordered  $\text{CuInSe}_2$ ”, *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 4, pp. 2473–2480, 1986.
- [85] H. Neumann, “Lattice vibrations in  $\text{AB}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  chalcopyrite compounds Lattice vibrations in a chalcopyrite compounds”, *Helv. Phys. Acta*, vol. 58, pp. 337–346, 1985.
- [86] D. Papadimitriou, N. Esser, and C. Xue, “Structural properties of chalcopyrite thin films studied by Raman spectroscopy”, *Phys. Status Solidi*, vol. 242, no. 13, pp. 2633–2643, 2005.
- [87] H. Tanino, “Raman Spectra of  $\text{CuInSe}_2$ ”, *Physical Rev. B*, vol. 45, no. 15 junio, pp. 330–323, 1992.
- [88] A. B. Murphy, “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [89] A. Morales, E. Mora, and U. Pal, “Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures”, *Rev. Mex. Física*, vol. 53, no. 5, pp. 18–22, 2007.
- [90] L. Djellal, A. Bouguelia, M. Kadi Hanifi, and M. Trari, “Bulk p- $\text{CuInSe}_2$  photo-electrochemical solar cells”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 5, pp. 594–600, 2008.
- [91] J. E. Jaffe and A. Zunger, “Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors”, *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 8, pp. 5176–5179, 1983.
- [92] F. Jiang and J. Feng, “First principles calculation on polytypes of ordered defect compound  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 2004–2007, 2006.
- [93] T. Maeda, W. Gong, and T. Wada, “Crystallographic and optical properties and band structures of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , and  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  phases in Cu-poor  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  pseudo-binary system”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, pp. 4–15, 2016.
- [94] P. Fan, G.-X. Liang, X.-M. Cai, Z.-H. Zheng, and D.-P. Zhang, “The influence of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of ion beam sputtered  $\text{CuInSe}_2$  thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 16, pp. 5348–5352, 2011.



- 
- [95] X. Chuan-Ming *et al.*, “Composition dependence of the Raman A 1 mode and additional mode in tetragonal Cu–In–Se thin films”, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 10, p. 1201, 2004.
- [96] P. D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman, “Optical characterization of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  alloy thin films by spectroscopic ellipsometry”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 2, pp. 879–888, 2003.
- [97] R. Analyzer *et al.*, “Quantification in XPS using SpecsLab and CasaXPS” casa home page, pp. 1–57, 2012.
- [98] P. E. Sobol, A. J. Nelson, C. R. Schwerdtfeger, W. F. Stickle, and J. F. Moulder, “Single Crystal  $\text{CuInSe}_2$  Analysis by High Resolution XPS”, *Surf. Sci. Spectra*, vol. 1, no. 4, p. 393, 1992.
- [99] M. Nishitani, T. Negami, S. Kohiki, M. Terauchi, T. Wada, and T. Hirao, “Homojunction diode of  $\text{CuInSe}_2$  thin film fabricated by nitrogen implantation”, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 2067–2070, 1993.
- [100] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Negami, K. Nishikura, and T. Hirao, “Nitrogen implantation for molecular beam deposited  $\text{CuInSe}_2$  thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 14, pp. 1749–1751, 1991.
- [101] J. I. Montes-Monsalve, R. B. Correa, and A. P. Mora, “Optical and Structural Study of  $\text{CuSe}$  and  $\text{CuSe/In}$  Thin Films”, *21st Lat. Am. Symp. Solid State Phys.*, vol. 480, 2014.
- [102] J. I. Montes-Monsalve, A. Morales-Acevedo, R. Bernal-Correa, and A. Pulzara-Mora, “Characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films obtained by RF magnetron co-sputtering from  $\text{CuSe}$  and in targets”, *Chalcogenide Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 381–388, 2016.
- [103] A. Pulzara-Mora, M. Meléndez-Lira, S. Jiménez-Sandoval, and M. Lopez-Lopez, “Study of the structural and optical properties of GaPN thin films grown by magnetron RF sputtering”, vol. 80, no. 5, pp. 468–474, Jan. 2006.
- [104] A. Pulzara-Mora *et al.*, “Structural and optical characterization of GaNAs layers grown by molecular beam epitaxy”, vol. 24, no. 3, pp. 1591–1594, May 2006.
- [105] A. Pulzara-Mora *et al.*, “Study of optical properties of GaAsN layers prepared by molecular beam epitaxy”, vol. 301–302, no. SPEC. ISS., pp. 565–569, Apr. 2007.

